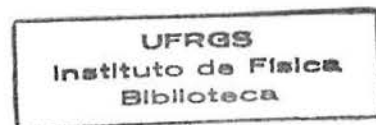


UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Estudo da Influência da Fração de Líquido na Dinâmica de Uma Espuma

Ismael Fortuna

Monografia realizada sob orientação da  
Dra. Rita M. C. de Almeida e  
apresentada ao Instituto de Física da  
UFRGS em preenchimento parcial dos  
requisitos para obtenção do título de  
Bacharel em Física.



Porto Alegre  
Novembro 2007

---

Trabalho realizado durante o período de bolsa de iniciação científica financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

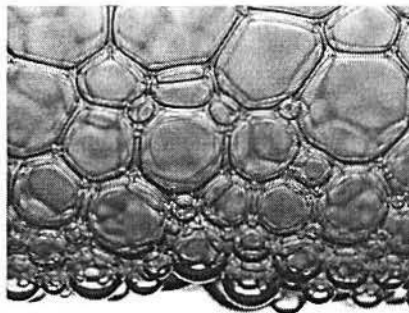
# SUMÁRIO

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	3
<b>1</b> <i>INTRODUÇÃO</i>	5
1.1 Elementos estruturais	6
<b>2</b> <i>ESTABILIDADE</i>	9
2.1 Lei de Laplace	9
2.2 Leis de Plateau	10
2.3 Relação de Euler	12
<b>3</b> <i>DINÂMICA</i>	13
3.1 Lei de von Neumann	13
3.1.1 Evolução Temporal	16
3.2 Ostwald Ripening	17
<b>4</b> <i>SIMULAÇÃO</i>	21
4.1 Simulação de Espuma Seca	21
4.1.1 Modelo de Potts Celular	22
4.2 Simulação de Espuma Úmida	24
<b>5</b> <i>METODOLOGIA</i>	27
5.1 Criando um Estado Inicial	27
5.2 Medidas Geométricas	29
<b>6</b> <i>RESULTADOS</i>	33
<b>7</b> <i>CONCLUSÃO</i>	37
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	39

# 1 INTRODUÇÃO

Espumas são sistemas termodinamicamente instáveis que apresentam uma estrutura bifásica, geralmente gás-líquido, onde a fase gasosa se encontra distribuída como células envoltas por filmes líquidos contínuos. A estabilidade destes filmes depende da presença de surfactantes ou outras impurezas, o que chamamos de agentes espumantes que, dispersos no líquido, difundem em direção à interface gás-líquido organizando-se de modo a aumentar a tensão superficial do filme.

Podemos observar bolhas esféricas ou poliédricas em diferentes estágios da vida de uma espuma. Quando o filme líquido é bastante espesso, a bolha apresenta forma esférica e, conforme o líquido é drenado pela ação da gravidade, vemos a formação de uma estrutura predominantemente poliédrica. Sendo assim, temos dois casos limites: a espuma seca (*'dry foam'*) e a molhada (*'bubbly liquid'*); a situação intermediária chamamos de espuma úmida.



**Ilustração 1.1** – Imagem fotográfica de um tubo contendo uma espuma molhada que sofre um processo de drenagem; nele ficam facilmente perceptíveis os diferentes estágios que uma bolha pode apresentar; acima vemos bolhas poliédricas (*dry foam*) decorrentes da drenagem do líquido graças à ação gravitacional, conservando um caráter intermediário de bolhas úmidas (*wet foam*) até bolhas mais esféricas (*bubbly liquid*) quando a matriz que a envolve é totalmente líquida. (imagem obtida de [www.physics.upenn.edu](http://www.physics.upenn.edu) – *drain foam image*)

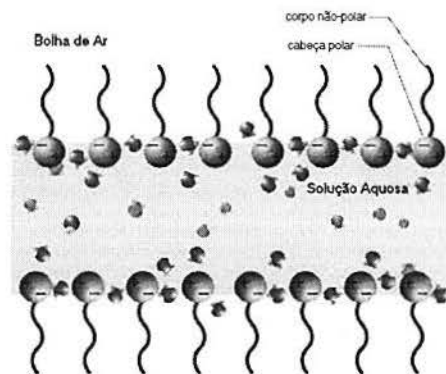
Além de diferenças geométricas e estruturais, as dinâmicas nos casos limites obedecem a leis distintas e já bem estabelecidas. Espumas secas obedecem a lei descrita por *von Neumann* enquanto que espumas molhadas estão no regime *Ostwald Rippening* ou *Lifschitz-Slyozov-Wagner (LSW)* (como veremos nas seções seguintes). Porém, para

espumas úmidas, em que a superfície das bolhas tem contatos entre si (superfície seca) e, também, contato com a matriz líquida (superfície molhada), há uma restrição na teoria, não há um modelo matemático que descreva de maneira geral a dinâmica de espumas secas, úmidas e molhadas, abrangendo a teoria já existente para os comportamentos limites de muito ou pouquíssimo líquido na espuma.

Para o estudo deste sistema físico vamos entender melhor sua estrutura e a base da teoria já existente sobre seus comportamentos estático e dinâmico, tratando também de como é o procedimento para realizar simulações computacionais e mostrando alguns resultados das simulações realizadas para diversas frações líquidas.

## 1.1 Elementos estruturais

Os elementos básicos de uma espuma líquida são: o gás, envolto por uma matriz líquida, na qual existe uma distribuição de surfactantes.

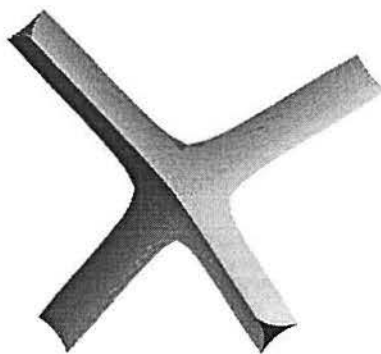


**Ilustração 1.2 – Esquema ilustrativo da estrutura bifásica formada de gás e solução aquosa, onde os surfactantes acabam por estabilizar esta separação das fases por apresentarem uma cabeça polarizada (tornando-a hidrofílica) e um corpo não polarizado (hidrofóbico). Os filmes de sabão devem sua estabilidade a esta estrutura pois a presença de surfactantes aumenta sua tensão superficial. ([www.jimseven.com](http://www.jimseven.com) – surfactant)**

O filme de sabão terá sua espessura determinada pela quantidade de líquido na espuma e conseqüentemente teremos topologias distintas para suas bolhas. Sua estrutura básica é estável graças à presença dos surfactantes (*surface active agents*) que, em geral, são moléculas longas com uma ‘cabeça’ hidrofílica polar e um ‘corpo’ hidrofóbico não-

polar. Quando dispersos em um líquido, os surfactantes difundem em direção as interfaces, organizando-se em camadas surfactante-líquido-surfactante, como representada na Ilustração 1.2.

As arestas das bolhas são conhecidas como *canais de Plateau*, que têm a forma de triângulos côncavos e é através deles que ocorre a drenagem do líquido. Já no encontro entre arestas temos os vértices que, descritos pelas leis de Plateau, formam ângulos entre si de  $120^\circ$  em 2D e de  $109^\circ 28' 16''$  (ângulo tetraédrico) em 3D.



**Ilustração 1.3** – Aqui representamos a estrutura mais estável para junção entre canais de Plateau. Observa-se que as secções transversais dos canais desenharam triângulos côncavos, e que apenas quatro bolhas se encontram por vértices, com ângulos iguais. ([www.maths.tcd.ie](http://www.maths.tcd.ie) – *Plateau border*)

Quando se faz referência à espuma tridimensional trata-se da forma como a encontramos naturalmente, bem como quando agitamos água com sabão, por exemplo.

No entanto, se confinarmos uma espuma entre duas lâminas, tal que a distância entre elas seja da ordem do raio médio da menor das bolhas, então teremos um sistema bidimensional, com dinâmica e estrutura análogas ao sistema tridimensional, porém com algumas mudanças conceituais: quando falamos de tamanho da bolha, não mais nos referimos ao seu volume, mas sim a sua área; as delimitações entre bolhas não serão mais suas áreas interfaciais mas os perímetros entre elas; e, no lugar de poliedros teremos polígonos (ou seja, falaremos de círculos no lugar de esferas).

A partir daqui nos focaremos mais em sistemas bidimensionais. Por exemplo, em alguns pontos, veremos uma descrição mais geral de forma a facilitar a compreensão dos pontos que estarão sendo discutidos.

## 2 ESTABILIDADE

### 2.1 Lei de Laplace

*Pierre Simon Laplace (1749-1827)* em um de seus trabalhos demonstrou a correlação entre a diferença de pressão numa interface e a sua curvatura (*cfe. Ref. 1*) é tal que esta curvatura é diretamente proporcional à diferença de pressão e inversamente proporcional à tensão superficial desta interface, isto é,

$$\kappa_{ij} \propto \frac{\Delta P}{\gamma} = \frac{P_i - P_j}{\gamma} \propto -\kappa_{ji} \quad (2.1)$$

onde  $\kappa_{ij}$  é a curvatura local entre estas,  $P_i$  e  $P_j$  são as pressões das bolhas  $i$  e  $j$ , respectivamente, e  $\gamma$  é a tensão superficial.

Esta diferença de pressão é basicamente a força motriz que rege a dinâmica de uma espuma, pois temos difusão do gás de uma bolha para a sua vizinha mais próxima, fazendo com que algumas bolhas cresçam e outras diminuam e desapareçam.

Podemos determinar a diferença de pressão entre duas bolhas sabendo que a energia livre do sistema é minimizada para superfícies curvas. Para esse sistema a energia a ser minimizada é a *energia livre de Helmholtz* dada por  $F = -pdV$ .

Considerando, a princípio, o caso de bolhas esféricas. Escrevemos:

$$F = F_{G\text{interno}} + F_{G\text{externo}} + F_{\text{líquido}} + F_{f\text{interna}} + F_{f\text{externa}} \quad (2.2)$$

onde  $F_{G\text{interno}}$  e  $F_{G\text{externo}}$  são as energias livres do gás dentro da bolha e fora da bolha.  $F_{\text{líquido}}$  é a energia do volume líquido que se encontra entre as faces interna  $A_1$  e externa  $A_2$  e as energias livres destas faces são, respectivamente,  $F_{f\text{interna}}$  e  $F_{f\text{externa}}$ .

Temos a condição de minimização da energia livre quando  $dF=0$ ; e como o líquido pode ser considerado incompressível,  $dF_{\text{líquido}} = -P_{\text{líquido}}dV_{\text{líquido}} = 0$ . Portanto:

$$dF_{G\text{interno}} + dF_{G\text{externo}} + dF_{f\text{interna}} + dF_{f\text{externa}} = 0 \quad (2.3)$$

Reescrevemos a expressão em termos das pressões do gás interno e externo à bolha, e das tensões superficiais  $\gamma$ , utilizando  $dF_{face}=\gamma dA_{face}$ . De acordo com a hipótese de incompressibilidade, o volume de gás que sai da bolha, aumenta o volume externo mas conservando as densidades, desta forma  $dV_{Ginterno}=-dV_{Gexterno}=dV$ .

$$-(P_{Ginterno} - P_{Gexterno})dV + \gamma(dA_1 + dA_2) = 0 \quad (2.4)$$

$P_{Ginterno}$  e  $P_{Gexterno}$  são as pressões dentro e fora da bolha. Como  $dV_{líquido}=0$  podemos relacionar os raios de curvatura interno e externo,  $r_1$  e  $r_2$ , por  $r_1^2 dr_1 = r_2^2 dr_2$ , então escrevemos:

$$\Delta P = \gamma \frac{dA_1 + dA_2}{dV} \quad (2.5)$$

ou,

$$\Delta P = 2\gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.6)$$

Mas como em espumas em geral a espessura do filme pode ser desprezada, reescrevemos (2.6) utilizando  $r_1 \approx r_2$ .

$$\Delta P = 4\gamma \left( \frac{1}{r} \right) \quad (2.7)$$

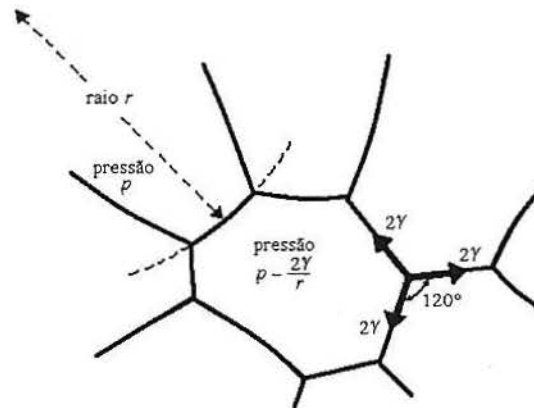
Isto para uma bolha esférica, mas facilmente notamos que, sob um elemento de superfície, a variação de pressão é metade disto,  $\Delta P=2\gamma(1/r)$ .

## 2.2 Leis de Plateau

O físico francês *Joseph Antoine Ferdinand Plateau* (1801-1883), em 1873 publicou o que se considera o primeiro trabalho sobre espumas e bolhas de uma maneira mais científica. E, nesse trabalho, definiu algumas regras necessárias para o equilíbrio de uma espuma (*cfe. Ref. 1 e 13*).

**Primeira lei (2D):** para uma espuma seca, somente três filmes (arestas) se interceptam por vértice, e sempre formando ângulos de  $120^\circ$  entre eles.

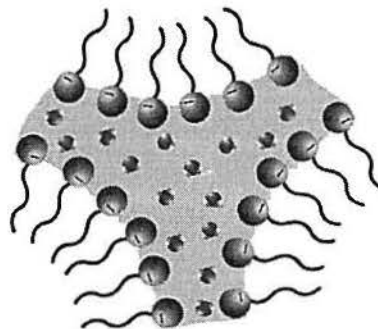
(3D): ainda para espuma seca, cada vértice da estrutura serve como junção de, no máximo, quatro bolhas, o que equivale a quatro intersecções entre bolhas, e sempre formando ângulos simétricos com o valor de  $\varphi = \cos^{-1}(-1/3)$ .



**Ilustração 2.1** – Para uma espuma seca bidimensional, observamos vértices na forma de semi-arcos, com diferentes pressões entre bolhas vizinhas e vértices com ângulos de  $120^\circ$ . Em cada vértice, estes ângulos representam o equilíbrio entre as tensões superficiais sobre eles aplicadas, do contrário deve haver deslocamento nas posições graças a esta força resultante não nula. (cfe. Ref. 13)

Como espumas são sistemas com energia de superfície, minimizar energia significa minimizar a área interfacial (3D) ou o perímetro (para o caso bidimensional). Isto conseqüentemente resulta nas simetrias topológicas que Plateau descreveu.

**Segunda lei:** de maneira geral, todas as paredes da bolha são secções de arcos circulares; e qualquer vetor tangente a sua superfície sempre varia suavemente.



**Ilustração 2.2** – Estrutura molecular do canal de Plateau; aumentando a fração líquida do sistema, diminuímos o stress entre as moléculas do surfactante aumentando o volume do vértice e resultando em bolhas mais esféricas.



Em espuma úmidas observamos canais de Plateau com a forma de triângulos côncavos. Bidimensionalmente podemos obter uma representação de espumas úmidas superpondo canais de Plateau sobre os vértices, pois é neles que se acumula o líquido injetado no sistema (Ilustração 2.2 acima) de forma a diminuir o *stress* entre as moléculas do surfactante.

## 2.3 Relação de Euler

Topologicamente, espumas são caracterizadas pelo número de arestas, número de vértices, número de faces e número de células (*cfe. Ref. 1 e 13*). A relação de Euler, expressa na equação (2.8), nos dá uma relação entre estes parâmetros topológicos, de onde tiramos algumas informações importantes.

$$N_{\text{faces}} - N_{\text{arestas}} + N_{\text{vértices}} - N_{\text{poliedros}} = \xi \quad (2.8)$$

Temos  $\xi$  como um invariante topológico, que pode assumir os valores  $\xi=1$  para o plano ou para o espaço Euclidiano tridimensional, mas também pode assumir valores como  $\xi=0$  para toros e  $\xi=2$  para superfícies definidas por esferas.

Para uma espuma seca bidimensional,  $N_{\text{poliedros}}=0$ , pois poliedros são estruturas tridimensionais, e também  $N_{\text{faces}}=N_{\text{bolhas}}$  e  $N_{\text{arestas}}=N_{\text{vizinhos}}$  que definimos como  $n$ . Como cada vértice junta 3 bolhas,  $N_{\text{vértices}}=1/3 \langle n \rangle N_{\text{bolhas}}$  e, cada aresta separa 2 bolhas, ou seja,  $N_{\text{arestas}}=1/2 \langle n \rangle N_{\text{bolhas}}$ . Logo a equação (2.8) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{\langle n \rangle}{3} N_{\text{bolhas}} - \frac{\langle n \rangle}{2} N_{\text{bolhas}} + N_{\text{bolhas}} = 1 \quad (2.9)$$

ou,

$$N_{\text{bolhas}} \left( 1 - \frac{\langle n \rangle}{6} \right) = 1 \quad (2.10)$$

Esta equação (2.10) deixa claro que para um número muito grande de bolhas,  $N_{\text{bolhas}} \rightarrow \infty$ ,  $(1 - \langle n \rangle / 6) \rightarrow 0$ , ou seja, temos que o número médio de lados das bolhas tende a seis,  $\langle n \rangle \rightarrow 6$ . No caso uniforme, temos uma rede hexagonal. Veremos como este resultado se reflete na lei de von Neumann que trataremos a seguir.

## 3 DINÂMICA

### 3.1 Lei de von Neumann

A lei de von Neumann (*cfe. Ref. 1, 12 e 13*) trata da dinâmica de espumas descrevendo a taxa de crescimento ou decrescimento de uma bolha apenas em função do número de vizinhos que esta bolha tem.

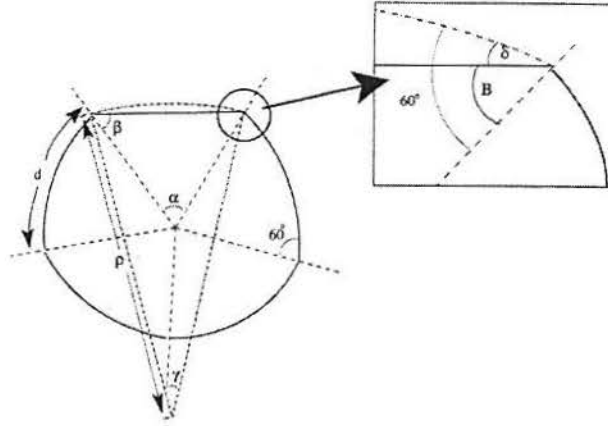
Para chegarmos a esta expressão consideramos cinco hipóteses:

- a. Num vértice, apenas três arestas se encontram e em ângulos de  $120^\circ$  (primeira lei de Plateau);
- b. Todas as arestas são seções de arcos circulares (segunda lei de Plateau);
- c. O raio de curvatura da aresta é inversamente proporcional à diferença de pressão através dela;
- d. O produto do comprimento de uma parede pela diferença de pressão através dela é a taxa de difusão do gás que por ela passa;
- e. Como as diferenças de pressões são pequenas, podemos considerar uma equivalência entre a difusão de gás e a taxa de variação da área das bolhas.

Considerando uma bolha de  $n$  lados como a da Ilustração 3.1, podemos dizer que o ângulo interno médio  $\alpha$  é igual a  $\frac{2\pi}{n}$ . Em uma aproximação por polígonos sabemos que o ângulo médio interno  $\beta$  está correlacionado com o ângulo  $\alpha$ , dado que a soma dos ângulos internos de um triângulo somam  $\pi$  radianos.

$$2\beta + \alpha = \pi \tag{3.1}$$

ou seja,



**Ilustração 3.1** – Representação geométrica de uma bolha de cinco lados, onde representamos o raio de curvatura  $\rho$ , o ângulo interno para aproximação por polígonos  $2\beta$  e o comprimento da aresta  $d$ . Como os ângulos internos da bolha são  $120^\circ$ , vemos que  $\beta + \delta$  é igual a metade deste ângulo. (Ref. 1)

$$\beta = \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{2}{n} \right) \quad (3.2)$$

Pela primeira lei de Plateau, sabemos que o dobro da soma entre o ângulo  $\beta$  e o ângulo  $\delta$  (que corresponde à diferença entre o ângulo interno real da bolha e o ângulo aproximado pelo polígono) deve ser  $120^\circ$ , ou seja,  $\frac{2\pi}{3}$  radianos. Temos que  $\delta$  é dado por:

$$\delta = \frac{\pi}{3} - \beta = \pi \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{6} \right) \quad (3.3)$$

Como sabemos que cada lado é uma seção de arco circular, consideramos um comprimento de arco médio  $d$  e, a partir deste comprimento, podemos determinar o raio de curvatura  $r$  em termos do número de lados da bolha.

Considerando o triângulo formado pela aproximação por polígonos e o centro da curvatura da aresta (como representado na Ilustração 3.1), e sabendo que  $r = \frac{d}{\gamma}$ , temos que:

$$2 \left( \frac{\pi}{2} - \delta \right) + \gamma = \pi \quad (3.4)$$

Reescrevemos e usamos a equação (3.3), para obter que  $\gamma$  tem a seguinte forma:

$$\gamma = 2\delta = 2\pi \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{6} \right) \quad (3.5)$$

Agora, tomando em consideração que a diferença de pressão é inversamente proporcional ao raio de curvatura, escrevemos:

$$\Delta P \propto \frac{\pi}{d} \left( \frac{6-n}{3n} \right) \quad (3.6)$$

Obtemos apenas com argumentos geométricos e utilizando a relação de Laplace uma expressão para a diferença de pressão através de uma aresta, sabendo que um processo difusivo se dará sempre da bolha com maior para a com menor pressão interna.

Como citado na hipótese (d), obtemos a taxa com que varia a concentração de gás ( $C_g$ ) de uma bolha para outra apenas multiplicando a diferença de pressão entre elas pelo comprimento do filme que as separa. Assim equacionamos variação total desta concentração em (3.7).

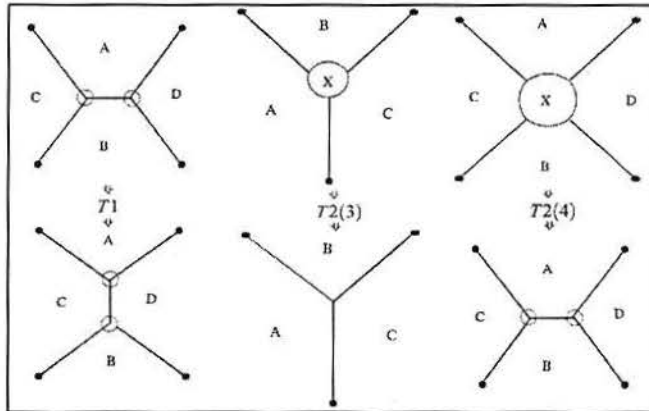
$$\left[ \frac{dC_g}{dt} \right]_{total} = n[d(-\Delta P)] \quad (3.7)$$

Utilizando a hipótese (e) podemos escrever tudo em função da taxa de variação da área da bolha e, enfim, chegamos a lei de von Neumann,

$$\frac{dA_n}{dt} = \kappa(n-6) \quad (3.8)$$

onde  $\kappa$  é a constante de permeabilidade Glazier (1989) (Ref. 3) e seu valor é  $\frac{2\gamma\pi}{3}$ , onde este  $\gamma$  é a tensão superficial.

Esta lei nos diz que apenas a configuração de uma rede hexagonal é estável. Do contrário, sempre haverá difusão entre bolhas, ocorrendo processos de transição topológica (como os da Ilustração 3.2), até que todas as bolhas desapareçam.



**Ilustração 3.2 – Principais processos de transição topológica observados em bolhas; temos o processo T1 onde há inversão de pares, o T2(3) no qual uma bolha de 3 lados desaparece dando lugar a um vértice e o T2(4) que, ao sumir uma bolha de 4 lados, formam-se dois vértices. (Ref.1)**

### 3.1.1 Evolução Temporal

Como vimos ao tratar da lei de von Neumann na seção 3.1 acima, para sistemas não hexagonais ( $n \neq 6$ ) temos a implicação de que o comprimento médio da escala, ou seja, o tamanho médio das bolhas, crescerá continuamente com o tempo, definindo um ‘equilíbrio de escala’ (cfe. Ref. 1).

Neste estado a probabilidade de uma bolha possuir  $n$  lados e, o tamanho relativo das bolhas com  $n$  lados, comparado com a população total, permanecerão constantes com a evolução temporal do sistema.

Neste momento, podemos definir uma densidade de probabilidade de encontrar uma bolha de  $n$  lados com área entre  $a$  e  $a + da$  como  $\rho(n, a, t)$ . Essa densidade pode ser transformada em uma função de variáveis adimensionais como vemos na equação (3.9),

$$\rho(n, a, t) da = \xi(n, \frac{a}{\langle a \rangle}, t) \frac{da}{\langle a \rangle} \quad (3.9)$$

onde  $\langle a \rangle = A / N$  é a área média das bolhas e  $\xi$  é uma função adimensional.

Considerando que todas as bolhas com área entre  $0$  e  $\kappa(n - 6)\Delta t$  desaparecerão num certo intervalo de tempo  $\Delta t$ , para  $n = 3, 4$  e  $5$ , podemos escrever que o número total de bolhas varia com o tempo como,

$$\Delta N = \sum_{n=3}^5 N \rho(n, a, t) \kappa(n-6) \Delta t \quad (3.10)$$

Usando a relação (3.9), e considerando que estamos num estado de escala onde

$\xi_{esc}(n, \frac{a}{\langle a \rangle}, t) = \xi_{esc}(n, \frac{a}{\langle a \rangle})$ , reescrevemos (3.10) da seguinte maneira:

$$\frac{dN}{dt} = N^2 \sum_{n=3}^5 \xi_{esc}(n, \frac{a}{\langle a \rangle}) \frac{\kappa(n-6)}{A} \quad (3.11)$$

Com isso podemos ver que o número de bolhas  $N$  *decrece* inversamente proporcional ao tempo e, como  $\langle a \rangle \propto N^{-1}$ , vemos que  $\langle a \rangle$  então *crece* linearmente num estado de escalamento.

$$N \propto t^{-1} \quad \langle a \rangle \propto t \quad (3.12)$$

onde  $\varepsilon$  é uma constante positiva.

## 3.2 Ostwald Ripening

Descrever o crescimento de bolhas quando dispersas em uma matriz líquida é análogo a descrever o crescimento de grãos sólidos homogêneos quando ocorre uma transformação de fase líquido-sólido em uma mistura binária, pois ambos os processos ocorrem em sistemas bifásicos que envolvem mecanismos de difusão e energias de superfície.

Quando consideramos uma distribuição grande de grãos/bolhas, chamamos este processo de *Ostwald Ripening*. Nesta escala vemos que sua dinâmica se caracteriza por uma tendência a diminuir a área interfacial total dos grãos/bolhas, através da diminuição e desaparecimento dos menores enquanto os maiores crescem, até o estado em que resta apenas um único grão/bolha (*cf. Ref. 4*).

A força motriz deste processo é a condição de *Gibbs-Thomson*, que nos diz que o potencial químico da interface entre as fases é proporcional a sua curvatura.

Para a solução deste problema tomamos um sistema tridimensional com um número grande de bolhas e duas condições:

$$\frac{\text{distância típica entre bolhas}}{\text{tamanho típico das bolhas}} = O\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (3.13)$$

$$\frac{\text{tamanho típico das bolhas}}{\text{flutuações em sua esfericidade}} = O\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (3.14)$$

com  $0 < \varepsilon \ll 1$ .

A primeira descrição matemática deste sistema foi proposta por *Lifschitz e Slyozov* em 1961 (*Ref. 5*), e independentemente por *Wagner* também em 1961 (*Ref. 6*), daí o nome regime *LSW* (*revisado em ref. 7 e 8*). Para analisarmos esse regime, consideramos uma distribuição homogênea de gás no líquido, com um grande número de bolhas com forma esférica e sem movimentos relativos entre seus centros ou entre a matriz líquida.

Primeiramente tomamos o número de bolhas com raio entre  $R$  e  $R + dR$  ( $n(R,t)dR$ ) que, levando em contatando as considerações acima, obedece uma equação de continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(R,t)] + \frac{\partial}{\partial R} \left[ \frac{dR}{dt} n(R,t) \right] = 0 \quad (3.15)$$

já que, desta maneira, mesmo que sua área total diminua o seu volume total se conserva.

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N R_i^3 = 0 \quad (3.16)$$

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N R_i^2 \leq 0 \quad (3.17)$$

A solução para a equação (3.15) é,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{\bar{R}(t)R^2(t)} (R(t) - \bar{R}(t)) \quad (3.18)$$

onde,  $\bar{R}(t)$  é dado por,

$$\bar{R}(t) = \frac{\int R.n(R,t)dR}{\int n(R,t)dR} \quad (3.19)$$

A lei de crescimento descrita por *LSW* nos diz que o único estado de equilíbrio ocorre quando tivermos todos os raios iguais ( $R_1 = R_2 = \dots = R_N$ ) ou quando houver apenas uma bolha no sistema, do contrário, sempre haverá difusão de uma bolha para a outra, fazendo com que as bolhas menores desapareçam enquanto que as maiores crescem. Desta maneira, também podemos pensar em um estado de escalamento quando as distribuições de probabilidades se mantiverem constantes, analogamente ao que ocorre no regime de bolhas secas descrito por von Neumann, já que o comprimento médio da escala cresce continuamente com o tempo.



## 4 SIMULAÇÃO

Agora que já conhecemos a estrutura de uma espuma podemos pensar em realizar uma simulação numérica deste sistema. Para isto, é importante que sejamos fiéis ao que descrevemos até então, reproduzindo suas características geométricas e de estabilidade. Também é necessário que sua dinâmica seja condizente com os modelos de crescimento de *von Neumann* para espumas secas e *Ostwald Ripening* para as molhadas. Assim são necessárias análises estatísticas em sistemas com número de bolhas suficientemente grande.

Trataremos apenas modelos de espumas bidimensionais secas, úmidas e molhadas sem a influência da ação gravitacional, deixando modelos tridimensionais e com drenagem em aberto para trabalhos futuros.

### 4.1 Simulação de Espuma Seca

Alguns detalhes principais não podem deixar de ser levados em consideração em uma simulação de espuma seca para garantir a fidelidade do modelo (*cfe. Ref. 13*). Tais detalhes já foram citados anteriormente, mas re-enfatizamos que é necessário que se descreva:

- a. as pressões das bolhas. Que pela lei de Laplace sabemos que a diferença entre as pressões de bolhas vizinhas é proporcional a curvatura da aresta que as divide;
- b. as coordenadas dos vértices;
- c. a lei de Plateau que garante a existência de vértices de 3 bolhas se encontrando com ângulos de  $120^\circ$ ; e
- d. as áreas das bolhas, assim como suas variações com o tempo de simulação.

É importante que o sistema seja suficientemente grande para nos possibilitar a utilização de condições de contornos periódicas que, como veremos, será favorável para os modelos tratados nas próximas seções. Sendo um sistema grande, também poderemos considerar que para  $N$  bolhas, de acordo com a relação de Euler (descrita na seção 2.3 acima), teremos  $2N$  vértices.

Tal simulação deve garantir uma dinâmica por minimização do perímetro entre bolhas e a dinâmica de crescimento das bolhas deve confirmar a lei de *von Neumann* (descrita 3.1)

Alguns dos modelos que se propõem a descrever sistemas de espumas estrutural e dinamicamente são o Modelo de Vértices, o Modelo de Interação Bolha-Bolha, e o Modelo de Potts Celular, este último que trataremos com mais detalhes.

O **Modelo de Vértices** se propõe a descrever todas as equações de movimento dos  $2N$  vértices da espuma, baseados nas idéias de que dada as diferenças de pressões entre bolhas, suas arestas serão curvadas alterando, momentaneamente, os ângulos entre as arestas nos vértices, o que resulta num desequilíbrio entre as tensões atuantes sobre estes, movimentando-os. Tal modelo é bem aplicado para o caso de espuma seca, tendo algumas dificuldades técnicas para simulações com fração líquida maior.

O **Modelo de Interação Bolha-Bolha** considera cada bolha como discos (ou esferas no caso 3D) onde o contato entre elas é tratado como interações elásticas entre seus centros gerando apenas compressões ou expansões, sem deformações. A utilização de um potencial harmônico de interação entre bolhas é uma boa aproximação para o caso em que as compressões são pequenas. Este modelo tem boa aplicabilidade para simular sistemas com fração de líquido maior, com alguns problemas em sistemas secos pela aproximação feita de bolhas por discos.

#### 4.1.1 Modelo de Potts Celular

O Modelo de Potts Celular (*cfe. Ref. 9,10 e 11*) é basicamente uma generalização do modelo de Ising para sistemas magnéticos, onde ao invés de considerarmos apenas 2 tipos de sítios (spins), abrimos o leque de possibilidades para  $Q$  spins, podendo  $Q$  tender a  $N$  (número de bolhas) com cada sítio (no caso, agora cada

bolha) interagindo com seus sítios vizinhos. Tal modelo descreve bem dinâmicas de crescimento de bolhas e de grãos (nucleações em transformação de fase líquido-sólida), apenas com algumas considerações específicas para cada caso.

Define-se uma bolha pelo conjunto de sítios do mesmo tipo  $S_i$ , e a interação entre sítios é representativa da energia de perímetro característica das espumas, que é descrita pelo Hamiltoniano seguinte:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\langle j \rangle_i} J [1 - \delta(S_i - S_j)] \quad (4.1)$$

onde  $\langle j \rangle_i$  indica que a soma deve ser feita sobre todos os  $j$  vizinhos do sítio  $i$ , dentro de um certo raio de interação pré-estabelecido; temos o fator  $1/2$  pois há duas contagens para cada par de sítios,  $\delta$  é a delta de Kronecker que tem como propriedade ser  $\delta(S_i - S_j) = 1$  para  $S_i = S_j$  ou  $\delta(S_i - S_j) = 0$  para  $S_i \neq S_j$  e  $J$  que descreve o módulo da energia de interação entre cada sítio.

Para transcorrer a dinâmica sorteia-se um sítio  $i$  randomicamente e, dentre os vizinhos interagentes com este sítio, também de forma randômica, seleciona-se certo vizinho  $j$ , com o qual propomos uma troca de tipo (spin), onde  $S_i$  passa a ser  $S_j$ . Então, se a nova configuração representar uma energia mais baixa que a antiga, efetiva-se a troca (com probabilidade um). Caso a variação de energia  $\Delta E = E_t - E_{t-1}$  seja nula, a efetivação da troca ocorre com probabilidade de 50%. Agora, se a  $\Delta E > 0$ , ela é aceita com probabilidade  $\exp(-\Delta E/k_B T)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é um termo de temperatura que garante flutuações na membrana entre duas bolhas.

Realizando um número  $q$  de sorteios como descritos acima, definindo um Passo de Monte Carlo (MCS), onde  $q$  é o número total de sítios no sistema. Desta forma podemos definir tempo de simulação por quantos MCS o sistema já evoluiu.

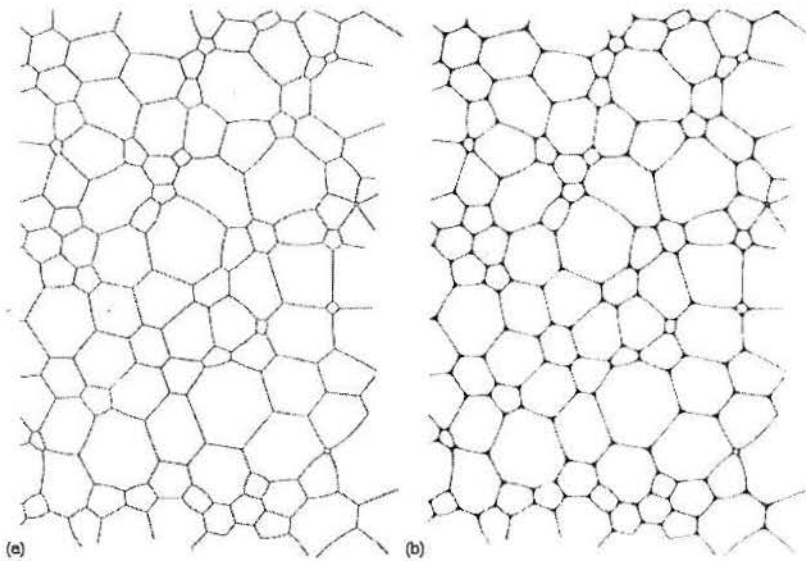
Fica fácil de imaginar que, caso  $T$  seja muito alta, teremos um estado desordenado, indesejado diante da nossa intenção de simular espumas (bem como não há estrutura estável para espumas a temperaturas muito elevadas).

## 4.2 Simulação de Espuma Úmida

Para simulação de espuma úmida procede-se de maneira similar ao caso de espuma seca, porém agora levando em consideração a existência dos Canais de Plateau (descritos na seção 2.2). Baseado nas leis descritas por Plateau, faz-se veraz o teorema que segue:

**Teorema** – Como Plateau já havia observado, o aumento da fração líquida em uma espuma corresponde a um aumento das dimensões dos Canais de Plateau.

Em outras palavras, injetando mais líquido em uma espuma, este não se acumulará no filme de sabão entre duas bolhas, mas cairá nos Canais de Plateau. O que significa que, no caso de uma simulação ou modelagem de uma espuma úmida, basta definir um estado inicial como para um sistema seco e então, nos vértices, colocar tanto líquido quanto for necessário para descrever a fração líquida desejada para esta simulação ou modelagem. Mas sempre lembrando que estes Canais de Plateau têm a forma de triângulos côncavos, sempre mantendo suavidade no contorno das bolhas.



**Ilustração 4.1** – A partir de uma espuma seca (a) podemos criar uma espuma úmida apenas inserindo líquido nos vértices entre bolhas (b) definindo os canais de Plateau com forma de triângulos côncavos para garantir que o contorno das bolhas seja suave, podendo ser inserido quanto líquido quando for desejado para a simulação. (cfe. Ref. 13)

Outros detalhes a serem considerados em uma simulação de espuma úmida é que os raios de curvatura dos Canais de Plateau são determinados (como descrito na seção 2.1) pela lei de Laplace como  $r = \gamma(p - p_b)^{-1}$ , onde  $p$  é a pressão da bolha e  $p_b$  é a pressão do Canal de Plateau. E os raios de curvatura das arestas entre duas bolhas são  $r = 2\gamma(p - p_j)^{-1}$ , onde  $p_j$  é a pressão da  $j$ -ésima bolha vizinha. Além disso, consideramos que a pressão  $p_b$  seja constante por toda a matriz líquida.

No caso de simulação por Modelo de Potts (ver seção 4.1.1), incluir fração líquida não nula no sistema resulta em alguns problemas funcionais, pois teremos que incluir uma nova variável que diferencie entre o que é líquido e o que é ar, como um spin secundário, pois devemos abranger considerações sobre diferentes energias de interação entre sítios que representam ar e sítios que representam líquidos e, também, abranger a incompressibilidade do líquido.

Podemos escrever o Hamiltoniano do sistema como,

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\langle j \rangle_i} J(D_i, D_j) [1 - \delta(S_i - S_j)] + \sum_{k=1}^N \eta(D_k) (a_k - a^{alvo}(D_k))^2 \quad (4.2)$$

onde  $D_i$  é o nosso spin secundário que distingue entre ar e líquido,  $J(D_i, D_j)$  é a energia de interação entre sítios que agora passa a depender se a interação é entre *ar-ar*, *líquido-líquido* ou *ar-líquido*, no segundo termo fazemos o somatório sobre todas as bolhas onde  $\eta(D_k)$  é o termo que representa a energia de área, com  $\eta(ar) = 0$  porém  $\eta(líquido) > 0$ ,  $a_k$  é a área da bolha  $k$ , ou número de sítios que a compõem e,  $a^{alvo}(D_k)$  é a área em torno da qual as bolhas de líquido devem flutuar, em primeiro lugar pela sua incompressibilidade mas também para garantir que a fração líquida do sistema não varie muito além do que flutuações em torno do valor pré-estabelecido para a simulação.

Vemos que há a introdução do conceito de bolhas de líquido, o que nos facilita no momento de criar o estado inicial, pois podemos definir que, se o número de bolhas de ar for  $N$ , o número de bolhas de líquido será igual ao número de vértices, ou seja,  $2N$  de acordo com a relação topológica de Euler na seção 2.3.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Ilustração 1.1</i> – Espuma com drenagem de líquido a partir da ação gravitacional	5
<i>Ilustração 1.2</i> – Estrutura molecular de um filme de sabão	6
<i>Ilustração 1.3</i> – Estrutura tridimensional dos Canais de Plateau	7
<i>Ilustração 2.1</i> – Curvaturas e diferenças de pressões em bolhas	11
<i>Ilustração 2.2</i> – Estrutura molecular do canal de Plateau	11
<i>Ilustração 3.1</i> – Representação geométrica e aproximação por poliedro	14
<i>Ilustração 3.2</i> – Processos de transição topológica	16
<i>Ilustração 4.1</i> – Espuma úmida como superposição de Canais de Plateau nos vértices de espuma seca	24
<i>Ilustração 5.1</i> – Rede com três tipos de sítios	27
<i>Ilustração 5.2</i> – Medidas de perímetros para rede quadrada	29
<i>Ilustração 5.3</i> – Curva de calibração para corrigir a métrica do sistema	30
<i>Ilustração 6.1</i> – Evolução temporal	33
<i>Ilustração 6.2</i> – Distribuições de probabilidade para $\phi = .00$	34
<i>Ilustração 6.3</i> – Distribuições de probabilidade para $\phi = .10$	34
<i>Ilustração 6.4</i> – Distribuições de probabilidade para $\phi = .20$	35

## 5 METODOLOGIA

Baseado nos conceitos sobre simulação apresentados na seção anterior, vamos descrever toda a metodologia para simulações utilizando o Modelo de Potts Celular, por Método de Monte Carlo, desde a criação de um estado inicial utilizando todas as leis e regras até então estabelecidas; passando pela criação de sistemas com diferentes frações líquidas; como é a utilização de uma rede quadrada para descrever um sistema contínuo, bem como as correções necessárias para isso, e como procedem as medidas e análises das características gerais das bolhas nestas simulações (*cfe. Ref. 2*).

### 5.1 Criando um Estado Inicial

O primeiro passo em uma simulação é a criação de um estado inicial, a partir do qual o sistema poderá evoluir seguindo os princípios dinâmicos descrito nas seções anteriores.

Uma forma comum é considerarmos uma rede, mais precisamente uma matriz com a mesma dimensionalidade da simulação que desejamos, onde cada ponto na matriz representa um sítio. Aqui assumiremos uma matriz bidimensional, pois como já mencionamos, não entraremos no mérito das simulações de espumas tridimensionais.

1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1	1	1	2	2	2	2	2	2	3	3
1	1	1	1	2	2	3	3	3	3	3
1	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3
1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3
1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3

**Ilustração 5.1 – Esquema representativo de uma rede com três tipos de sítios representando três bolhas diferentes; vemos, em vermelho, os perímetros entre bolhas, e temos claramente como cada sítio representa uma unidade de área para a bolha que representa.**

Primeiramente zeramos a matriz, então sorteamos  $N_0$  pontos aleatórios dentro da rede, onde  $N_0$  é o número inicial de bolhas que desejamos inserir no sistema e, a cada sorteio crescemos uma bolha com raio 3, ou seja, a partir do sítio sorteado, tomamos seus primeiros vizinhos e os que satisfizerem a relação  $\sqrt{x^2 + y^2} \leq 3$ , onde  $x$  é a abscissa e  $y$  é a ordenada da posição do vizinho relativa a posição do sítio sorteado, os quais formarão a bolha em questão.

Como todas as bolhas criadas com este procedimento são do tipo  $ar$ , utilizando o Hamiltoniano (4.2) e determinando que  $\eta(ar) > 0$  e, então, podemos definir qualquer tipo de distribuição para os tamanhos das bolhas apenas tomando o termo  $a^{alvo}(D_i)$  como uma função de distribuição qualquer; no entanto, nos limitamos a descrição de um sistema com uma distribuição monodispersa de bolhas, ou seja, atribuímos um valor constante para  $a^{alvo}(D_i)$ , tomando o cuidado para que, com este valor de área alvo, toda a matriz seja preenchida por bolhas de  $ar$ .

Então deixamos certo tempo para relaxação do sistema com temperatura nula até que não reste nenhum sítio zerado, o que pode ser algo em torno de 100 MCS. Podemos esperar que isto aconteça, pois as bolhas inicialmente criadas com um tamanho relativamente pequeno representarão uma energia muito grande para que o sistema se mantenha com esta forma, graças ao segundo termo do Hamiltoniano (4.2) que tenderá a uma rede hexagonal.

Até então temos uma perfeita descrição de como podemos criar um estado inicial para um sistema representativo de uma espuma seca, porém não desejamos parar por aqui, pois pretendemos realizar simulações de espumas secas, úmidas e até molhadas.

Podemos fazer valer o teorema descrito na seção 4.2 acima que nos garante que, para representar uma espuma molhada, podemos apenas colocar líquido nos vértices de uma espuma seca, tanto quanto for a fração líquida que desejarmos.

A partir disto, tomamos nosso estado inicial seco já criado e varremos a matriz em busca de vértices lembrando que vértices são definidos pelo encontro de 3 ou mais bolhas. Em cada vértice criamos uma ‘bolha’ líquida, e após criarmos todas as bolhas



desejadas, relaxamos o sistema (ainda com temperatura nula) até que estas ‘bolhas’ *líquidas* tenham o tamanho determinado pela  $a^{alvo}$  (*líquido*) que deve ser calculada a partir do número de bolhas criadas e da fração líquida do sistema.

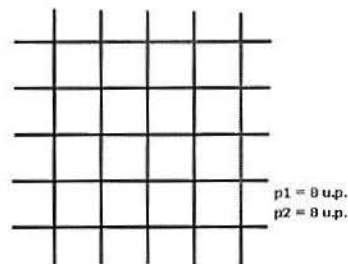
Neste ponto já podemos melhor definir fração líquida para uma espuma bidimensional como sendo a razão entre a área total ocupada por líquido e a área total do sistema. Para o caso de sítios em uma rede, a fração líquida é a razão entre o número de sítios do tipo *líquido* e o número total de sítios.

Temos então um algoritmo para a criação de estados iniciais de sistemas representativos de espumas, independente da fração líquida desejada.

## 5.2 Medidas Geométricas

Em diferentes momentos já tivemos a necessidade de descrever, como definimos a área das bolhas e o perímetro entre bolhas num sistema utilizando uma rede quadrada, onde tomamos o número de sítios de certa bolha equivalente à área desta, e o número total de primeiros vizinhos pertencentes a bolhas diferentes que os sítios da bolha em questão possuem como o equivalente ao seu perímetro.

Porém, com já é bem conhecido em simulações (*cfe. Ref. 2*) ou experimentos utilizando redes quadradas, medidas geométricas (curvaturas, comprimentos, áreas, ou volumes, no caso tridimensional) divergem de medidas em um espaço Euclidiano.

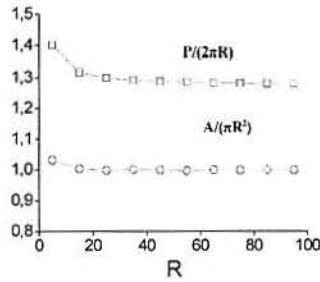


**Ilustração 5.2 – Vemos que, para uma rede quadrada, as medidas dos perímetros  $p1$  e  $p2$  são exatamente a mesma, o que representa um problema quando queremos executar uma dinâmica de minimização de perímetro, ainda mais quando tratamos de espumas, onde ‘quinas’ não são situações energeticamente favoráveis.**

Vemos na Ilustração 5.2 que além de termos o problema de truncamento na rede em dinâmicas de minimização de perímetro, o perímetro que desejamos medir deveria ser ainda menor que o perímetro  $p_l$  que determinamos, ou seja, desejamos uma aproximação suave da curva descrita por  $p_l$ .

Para evitar este truncamento com a rede, utilizamos uma interação entre sítios com um raio de interação que alcança até seus sétimos vizinhos, num total de 36 sítios vizinhos podendo interagir com o sítio em questão, isto combinado com uma temperatura não nula, para possibilitar uma flexibilidade caso tenhamos truncamentos locais, para que estes possam logo ser desfeitos.

Para corrigirmos o cálculo do perímetro dada uma métrica 'quadrada', medimos a área e o perímetro de um círculo para diferentes raios  $R$ , já que as bolhas possuem a mesma topologia de círculos, gerando desta forma uma curva de calibração, como a da Ilustração 5.3.



**Ilustração 5.3 – Áreas e perímetros medidos para um círculo em uma rede quadrada, relativos às áreas e perímetros determinados num espaço Euclidiano.**

Desta maneira, as distorções podem ser corrigidas dividindo o perímetro e a área pelos parâmetros  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , respectivamente, onde:

$$\alpha_1 = \frac{p}{2\pi R} \quad R \gg 1 \quad (5.1)$$

$$\alpha_2 = \frac{A}{(\pi R^2)} \quad R \gg 1 \quad (5.2)$$

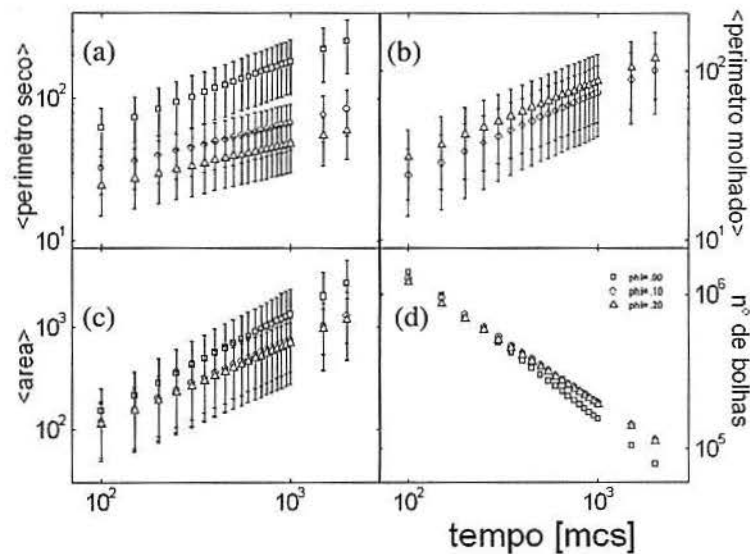
Além das medidas já descritas, podemos dizer que a determinação do número de bolhas que ainda estão no sistema é feita apenas contando quantos spins do tipo *ar* ainda existem no sistema.

A partir destas medidas, podemos determinar as distribuições de probabilidades de interesse para o estudo do sistema, assim como características gerais da espuma simulada, ou seja, estamos preparados para obter resultados.

## 6 RESULTADOS

Utilizando a metodologia descrita acima, a princípio realizamos três simulações com frações líquidas 0%, 10% e 20%.

Quando analisamos os gráficos de evolução temporal, notamos que depois de certo transiente, temos as previsões da existência do estado de escala onde as condições de linearidade (em escala logarítmica, como na Ilustração 6.1) dadas por (3.12), se confirmam.



**Ilustração 6.1 – Evolução temporal da área média, perímetro seco médio, perímetro molhado médio e número de bolhas para sistemas com 0%, 10% e 20% de líquido. Notamos nos dois gráficos abaixo que, depois de certo transiente, temos a linearidade prevista para o estado de escalamento.**

Também notamos que as inclinações das curvas diminuem com o aumento da fração líquida, pois como já esperávamos, os processos difusivos são dificultados quando aumentamos a interface ar-líquido das bolhas; em outras palavras, é mais fácil ocorrer difusão através do filme de sabão do que pelo Canal de Plateau.

Como forma de confirmar se nosso sistema está mesmo no estado de escala, podemos analisar as distribuições de probabilidade de encontrarmos bolhas com área entre  $a$  e  $a + da$ .

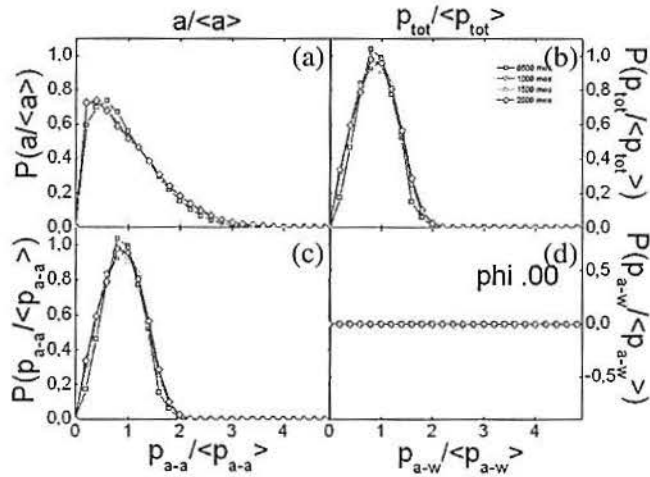


Ilustração 6.2 – Distribuições de probabilidade para  $\phi = .00$ ; onde  $P(a/\langle a \rangle)$ , é a probabilidade de encontrar bolhas com  $a/\langle a \rangle$  entre  $a/\langle a \rangle$  e  $a/\langle a \rangle + da/\langle a \rangle$  (adimensional), da mesma forma para  $P(p_{tot}/\langle p_{tot} \rangle)$ , para  $P(p_{a-a}/\langle p_{a-a} \rangle)$  e para  $P(p_{a-w}/\langle p_{a-w} \rangle)$ , onde  $p_{tot}$  é o perímetro total da bolha,  $p_{a-a}$  é o perímetro da bolha com outras bolhas de ar e,  $p_{a-w}$  o perímetro da bolha com os canais de Plateau.

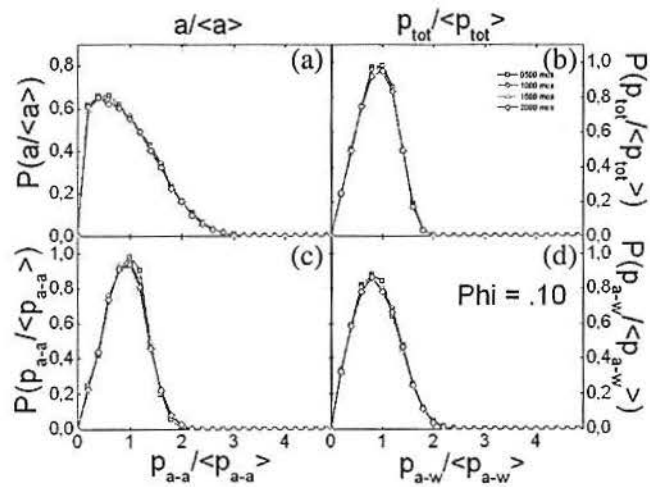
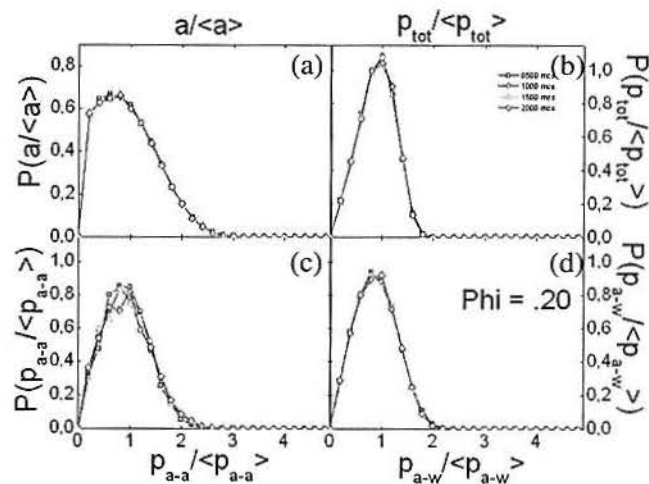


Ilustração 6.3 – Distribuições de probabilidade para  $\phi = .10$ .



**Ilustração 6.4 – Distribuições de probabilidade para  $\phi = .20$ .**

Nas Ilustrações 6.2, 6.3 e 6.4, vemos as distribuições de probabilidade características de frações líquidas 0, 10 e 20% respectivamente.

Notamos que, com a evolução temporal, as curvas de  $P(a/\langle a \rangle)$  acabam por se sobrepor; agora, analisando as curvas de  $P(p_{a-a}/\langle p_{a-a} \rangle)$  para  $\phi = .00$  e  $\phi = .10$  também notamos tendência à superposição, enquanto que as mesmas curvas para  $\phi = .20$  começam a ficar discrepantes, não demonstrando nenhuma tendência a uma invariante.

Isto é decorrente do fato que  $\phi = .20$  representa uma transição de regimes seco/úmido, com muito contato entre bolhas de ar, para o regime molhado, onde os contatos entre estas bolhas começam a ficar cada vez mais improváveis, e a estatística da distribuição de probabilidade fica debilitada.

Estes resultados aqui apresentados são apenas uma pequena fração do que potencialmente podemos obter com o procedimento descrito ao longo deste trabalho, o que gera uma ótima perspectiva de continuidade.

## 7 CONCLUSÃO

Certamente ainda há bastante trabalho a ser feito em busca da ampliação dos conhecimentos existentes sobre estrutura e dinâmica de espumas, que se revelaram um universo bastante fascinante de propriedades e características que, nem de perto, foram esgotadas pela abordagem aqui apresentada.

Vimos que sua dinâmica apresenta regimes bastante distintos conforme variamos a quantidade de líquido presente nela, mas que sempre poderemos pensar em um estado de escalamento, sendo que o tamanho médio das bolhas evolui constantemente conforme o sistema evolui com uma dinâmica de minimização de energia.

Outro ponto de suma relevância é que temos em mãos uma ferramenta poderosa de simulações de sistemas regidos por energias de superfície. Espumas demonstram ser fascinantes não só por sua riqueza de regimes, características e peculiaridades, mas também por apresentarem-se como um modelo piloto para simulações de estruturas topológicas em diversas áreas das ciências.

Por outro lado, esperamos que este trabalho sirva como referência para alunos ou interessados diversos em uma iniciação à ciência de espumas, abrindo possibilidade para a continuação deste trabalho também em simulações tridimensionais e com influência de ação gravitacional para o estudo de como procede a drenagem da fase líquida em meio às bolhas nestas condições.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRIENEISEN V. A. – *Estudo do Estabelecimento de Configurações em Estruturas Celulares*; Dissertação de Mestrado, Instituto de Física / UFRGS, (2004);
2. THOMAS G. L., DE ALMEIDA R. M. C., GRANER F. – *Coarsening of three-dimensional grains in crystals, or bubbles in dry foam, tends towards a universal, statistically scale-invariant regime*; *Physics Review E*, 74, 021407 (2006);
3. J. A. GLAZIER – *Dynamics of Cellular Patterns*. Tese de Doutorado, The University of Chicago (1989);
4. W. OSTWALD, Z. – *Phys. Chem.* 37:385 (1901);
5. I. M. LIFSCHITZ, V. V. SLYOSOV – *J. Phys. Chem. Solids* 19:35\_50 (1961);
6. C. WAGNER – *Z. Electrochem.* 65:581\_594 (1961);
7. N. D. ALIKAKOS, G. FUSCO – *The Equations of Ostwald Ripening for Dilute Systems*; *Journal of Statistical Physics*, Vol. 95, Nos. 5-6, (1999);
8. N. D. ALIKAKOS, G. FUSCO, G. KARALI – *Ostwald Ripening in Two Dimensions - The Rigorous Derivation of the Equations from the Mullins-Sekerka Dynamics*; *J. Differential Equations*, 205, 1-49 (2004);
9. J. A. GLAZIER, S. P. GROSS, E. J. STAVANS – *Dynamics of two-dimensional soap froths*; *Phys. Rev. A*, 36, 306 - 312 (1987);
10. F. GRANER, J. A. GLAZIER – *Simulation of biological cell sorting using a two-dimensional extended Potts model*; *Phys. Rev. Lett.*, 69, 2013 - 2016 (1992);
11. F. GRANER, J. A. GLAZIER – *Simulation of the differential adhesion driven rearrangement of biological cells*; *Phys. Rev. E* 47, 2128 - 2154 (1993);
12. R. D. MACPHERSON, D. J. SROLOVITZ – *The von Neumann relation generalized to coarsening of three-dimensional microstructures*; *Nature*, vol. 446, 05745 (2007);
13. D. WEAIRE, S. HUTZLER – *The Physics of Foams*; Department of Physics, Trinity College, Dublin;
14. [www.physics.upenn.edu](http://www.physics.upenn.edu) – *drain foam image*;
15. [www.jimseven.com](http://www.jimseven.com) – *surfactant*;
16. [www.maths.tcd.ie](http://www.maths.tcd.ie) – *Plateau border*.