



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Pós-graduação em Física

**PROPRIEDADES FÍSICAS DO
EMPACOTAMENTO DE FIO POLIMÉRICO
EM CAVIDADES QUASE BIDIMENSIONAIS**

Thiago de Araujo Sobral Silva

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Recife

22 de Julho de 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROPRIEDADES FÍSICAS DO EMPACOTAMENTO DE FIO
POLIMÉRICO EM CAVIDADES QUASE-BI-DIMENSIONAIS**

por

THIAGO DE ARAÚJO SOBRAL SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Orientador-UFPE)

Prof. Fernando Roberto de Luna Parisio Filho (DF - UFPE)

Prof. Alexandre da Silva Rosas (DF-UFPB)

Recife - PE, Brasil
Julho - 2010

Silva, Thiago de Araújo Sobral.

Propriedades físicas do empacotamento de fio
polimérico em cavidades quase bidimensionais /
Thiago de Araújo Sobral Silva. - Recife: O Autor,
2010.

xiv, 75 folhas. il. fig. tab.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física, 2010.

Inclui bibliografia.

1. Física estatística. 2. Elasticidade. 3. Fractais
I. Título.

543.57

(22.ed.)

FQ 2010-042



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++) 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++) 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

THIAGO DE ARAÚJO SOBRAL SILVA

**PROPRIEDADES FÍSICAS DO EMPACOTAMENTO DE FIO
POLIMÉRICO EM CAVIDADES QUASE-BI-DIMENSIONAIS**

A Banca Examinadora composta pelos Professores Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Presidente e Orientador), Fernando Roberto de Luna Parisio Filho, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Alexandre da Silva Rosas, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, consideram o candidato:

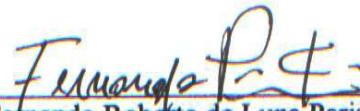
☒ Aprovado

☐ Reprovado

☐ Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e dois de julho de dois mil e dez.


Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes
Presidente e Orientador


Prof. Fernando Roberto de Luna Parisio Filho


Prof. Alexandre da Silva Rosas

À Silvia Maria, por tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe, Silvia, pelo apoio e compreensão fundamentais para a boa realização deste trabalho; também pelo investimento emocional e financeiro que tornaram tudo possível em minha vida. A minha família, meus tios e primos, agradeço pela compreensão de minha ausência e pela crença em mim.

Aos meus amigos da graduação em licenciatura, agradeço pelo carinho no caminho percorrido juntos, que estimularam meus estudos ou que simplesmente me ajudaram a ser uma pessoa melhor. Agradecimentos a Luciano Hugo, Augusto Rodrigues, Sérgio Licínio, Messias Vilbert, Flávia Portela, Danielle Marques, Eliasibe Luis e Dibartolomei Lima não só pela divisão da sala de aula neste período, mas pelo companheirismo em diversas situações que passamos juntos, o que inclui os risos e tristezas. Agradeço em especial a Rafael Alves, cuja parceria durante os momentos críticos do curso consolidou o sonho e fortaleceu a vontade em continuar na pesquisa.

Aos amigos do bacharelado (pós-graduação) em física: Marcone Isidoro, Danieverton Moretti, Eduardo Dias, Tiago Aécio, Milena Frej e Plínio Ribeiro, agradeço pela companhia na segunda metade da graduação, durante todo o mestrado e pelas conversas esclarecedoras nos corredores e salas de aula. Ao Victor Hugo, um agradecimento especial pela companhia diária e pelas discussões científicas longas que deram origem aos já um ano e meio de *Encontro Fractal*. Ao recém chegado Felipe Filgueira que embarcou conosco e cuja participação enriquece nossas semanas, agradeço também.

Agradeço ao pessoal da *Coisa Complexa* do LSA: ao professor Gilvani Vasconcelos e aos estudantes Antônio Márcio e Miguel Angel pelo acolhimento e pelos debates sempre bons. Sou grato ao professor Marcelo Gomes que me orientou com muita compreensão e paciência.

O agradecimento a Deus vem antes de tudo e aqui Lhe é enviado através de minha gratidão a todas estas pessoas que participaram de meu preparo para a realização deste trabalho.

Graças também ao suporte financeiro, do CNPQ, e ao suporte físico, do Departamento de Física da UFPE.

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades de confinamento de um fio polimérico de comprimento L e diâmetro ζ injetado em cavidades quase bidimensionais de volume $XY\zeta$. Realizamos uma extensiva análise experimental para determinar o comprimento máximo de fio injetado, até o limite de empacotamento rígido, em função do número total de laços formados na estrutura final e das dimensões da cavidade, $L_{max}(N_{max}, X, Y)$. O número de laços nos fornece uma idéia de quanto o fio dobrou aproveitando o espaço disponível e tratamos esta quantidade como uma variável independente governada pelo material do fio ou arame. Adicionalmente, examinamos a influência da presença de n obstáculos circulares móveis neste processo e discutimos a diferença entre nossos resultados e os resultados apresentados recentemente na literatura para obstáculos fixos. As diversas leis de escala obtidas nos conduzem a uma expressão geral que sumariza todos os resultados experimentais reportados neste trabalho: $L_{max} - X = kN_{max}^\alpha Y$ com $\alpha = 0,7 \pm 0,1$. Revisitamos o modelo hierárquico de empacotamento de fios a fim de obter uma contagem de estados acessíveis Ω para o cálculo de um limite superior para a entropia do sistema $S \sim \log \Omega$. Tendo o regime elástico como ponto de partida, a energia ε_i armazenada em um laço de curvatura $\left(\frac{1}{r_i}\right)$ é $\varepsilon_i \sim \left(\frac{1}{r_i}\right)^2$, então a energia total $E = \sum N_i \varepsilon_i$ é calculada, usando os valores de N_i apontados pelo modelo hierárquico. Usando este resultado e a entropia podemos esboçar a termodinâmica deste sistema. Ao longo de toda a dissertação, contextualizamos os resultados em relação à física já conhecida do processo de empacotamento de arame em cavidades 2D, bem como possíveis aplicações, e apontamos diversas perspectivas de continuação dos estudos.

Palavras-chave: Empacotamento de fios, sistemas 2D, propriedades elásticas, equações de estado.

ABSTRACT

In this work we investigate the properties of confinement of a polymer rod with length L and diameter ζ injected into quasi-two-dimensional cavities of volume $XY\zeta$. Extensive experimental effort was performed to determine the relationship between the maximum length of wire injected, up to tight packing, as well as the total number of loops formed in the final structure and the size of the cavity, $L_{max}(N_{max}, X, Y)$. The number of loops gives us an idea of how the rod bends using the available space and we treat this amount as an independent variable governed by the material of the wire or rod. Additionally, we examined the influence of n circular obstacles in this process and discuss the difference between our results and the results recently presented in the literature for fixed obstacles. The various scaling laws lead us to a general expression that summarizes all the experimental results reported in this work: $L_{max} - X = kN_{max}^\alpha Y$ with $\alpha = 0,7 \pm 0.1$. We revisit the hierarchical model of packing of wire in order to get a count of accessible states Ω for the calculation of an upper bound for the entropy of the system $S \sim \log \Omega$. With the elastic regime as a starting point, the elastic energy ε_i stored in a loop with the curvature $\left(\frac{1}{r_i}\right)$ is $\varepsilon \sim \left(\frac{1}{r_i}\right)^2$, then the total energy $E = \sum N_i \varepsilon_i$ is calculated using the values of N_i indicated by the hierarchical model. Using this result and the entropy, we outline the thermodynamics of the system. Throughout the dissertation, we contextualize the results in relation to the physics of wire packing process in 2D cavities, and its possible applications, and point out different perspectives of further study.

Keywords: Wire crumpling, 2D systems, elastic proprieties, state equation

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução	1
1.1 Empacotamento de discos	2
1.2 Matéria macia	5
Capítulo 2—Arame amassados em duas dimensões	7
2.1 Fração de empacotamento	7
2.2 Dimensão fractal	10
2.3 Número de laços	12
2.4 Cavidades com pinos fixos	14
2.5 Outras leis de potências	16
Capítulo 3—Fio polimérico em cavidades 2D	17
3.1 Construção 1: Injeção de um fio em cavidades com razão de aspecto fixa	19
3.1.1 Resultados e discussões	22
3.2 Construção 2: Injeção de um fio em cavidades com profundidade fixa . .	25
3.2.1 Resultados e discussões	26
3.3 Análise de escala	32
3.4 Massa total e número médio de laços	36
3.5 Modelos geométricos simples	39
3.5.1 O regime $p \simeq 1$	40
3.5.2 Espaçamento entre laços	41
3.5.3 Distribuição fractal de perímetros	42

Capítulo 4—Fio polimérico em cavidade com obstáculos móveis	45
4.1 Detalhes Experimentais	45
4.2 Resultados e Discussões	51
4.3 Massa total e número médio de laços	59
Capítulo 5—Entropia e equação de estado	63
5.1 O modelo hierárquico	63
5.2 Extensão do modelo hierárquico	65
Capítulo 6—Conclusões e perspectivas	70

LISTA DE FIGURAS

1.1	O estudo de amassamento, que se iniciou com superfícies, pouco tempo depois se estendeu para fios.	2
1.2	Empacotamento de discos em rede quadrada	3
1.3	Rede hexagonal $p \approx 0.91$	4
1.4	Modelos com estruturas amassadas para empacotamento de DNA em cápsulas virais e polímeros em cápsulas sintéticas	5
2.1	Primeiras etapas do processo do amassamento do fio de cobre	8
2.2	Fio de solda ($\text{Pb}_{0.60}\text{Sn}_{0.40}$) após amassamento em uma cavidade circular. Depois de removida a cavidade o fio não recupera a energia do empacotamento. [12]	9
2.3	Com baixíssimo coeficiente de atrito, surgem morfologias espirais. A figura representa a seção transversa de uma folha plástica que passa, enquanto puxada, por um anel circular. [16, 15]	9
2.4	Diagrama de fases morfológicas (Clássica, plástica e espiral) tendo como parâmetros o coeficiente de atrito e a plasticidade [15].	10
2.5	Amassamento ordenado em cavidade retangular, $p \approx 1$	11
2.6	Número de laços em função da fração da área coberta pelo arame. A curva contínua representa a dependência obtida usando o modelo hierárquico (equação 5.6).	12
2.7	Número de laços em função de um comprimento do arame normalizado. Simulação computacional.	13

2.8	Amassamento de arames $\text{Pb}_{0.40}\text{Sn}_{0.60}$ em cavidade quadrada com $n = 9$ discos dispostos em rede quadrada.	14
2.9	$p(n)$ em função de n para o $\text{Pb}_{0.40}\text{Sn}_{0.60}$	15
3.1	Vista superior da célula de acrílico usada no experimento descrito neste capítulo.	18
3.2	Amassamento de fios em cavidades com área 800 cm^2	19
3.3	Dependência do comprimento total injetado com a vez em que a medida foi tomada para cavidades com $B = 2$	20
3.4	Amassamento de fios em cavidades com relação de aspecto $B = 2$	21
3.5	Comprimento máximo injetado em cavidades com razão de aspecto fixa em função do número total de laços	23
3.6	Constante de proporcionalidade, $C(A) = L/N^{0.65}$, em função da área total da cavidade.	24
3.7	Dependência do comprimento total injetado com a vez em que a medida foi tomada para cavidades com $X = 40 \text{ cm}$	26
3.8	Amassamento de fios em cavidades com profundidade $X = 40 \text{ cm}$	27
3.9	Medidas tomadas para cavidades com profundidade constante. (a) Comprimento máximo injetado em função do número total de laços (b) Constante de proporcionalidade, $C = L/N^{0.5}$, em função da área total da cavidade.	28
3.10	Medidas tomadas para cavidades com profundidade constante. (a) Comprimento máximo injetado após o primeiro contato com a cavidade em função do número total de laços (b) Constante de proporcionalidade, $C = (L - X)/N^{0.7}$, em função da área total da cavidade.	30
3.11	Medidas tomadas para cavidades com razão de aspecto constante. (a) Comprimento máximo injetado após o primeiro contato com a cavidade em função do número total de laços (b) Constante de proporcionalidade, $C = (L - X)/N^{0.75}$, em função da área total da cavidade.	31

3.12	Dependência da variável $(L - X)/Y$ com o número de laços N (a) quando a experiência é feita com $B = 2$ e (b) quando a experiência é realizada com cavidades de profundidade $X = 40 \text{ cm}$	34
3.13	Resumo de todos os pontos analisados sob uma mesma lei de potência. O fit linear apresenta inclinação $\alpha = 0,77 \pm 0,01$	35
3.14	Média sobre 10 medidas para L (quadrados) e N (Círculos) para cavidades de razão de aspecto fixa.	36
3.15	Média sobre 10 medidas para L (quadrados) e N (círculos) para cavidades de profundidade fixa.	37
3.16	Média sobre 10 medidas de $L - X$ para cavidades de (a) razão de aspecto fixa e (b) profundidade fixa.	39
3.17	Modelos com espaçamentos (a) iguais e (b) variáveis	41
4.1	Fio em cavidades com $n \in [19, 114]$ discos móveis.	47
4.2	Fio em cavidades com $n \in [171, 283]$ discos móveis.	48
4.3	Fio em cavidades com $n \in [299, 331]$ discos móveis.	50
4.4	Evolução, com a vez da medida, do comprimento máximo injetado para as 14 configurações da experiência de cavidades com obstáculos móveis. . . .	51
4.5	Comprimento máximo injetado em função da quantidade total de laços da estrutura final para cavidade de 800 cm^2 com diferentes quantidades n de discos (mostrada na legenda à direita). O ajuste linear mostrado tem inclinação $1,13 \pm 0,02$	52
4.6	Coefficiente $C = L/N^{0,6}$ para cavidades com n discos livres.	53
4.7	Comportamento da variável $L - X$ em função de N para cavidade de 800 cm^2 com diferentes quantidades n (mostrada na legenda à direita) de discos. O ajuste linear mostrado tem inclinação $1,22 \pm 0,02$	55
4.8	Coefficiente $C = (L - X)/N^{0,67}$ para cavidades com n discos livres.	56
4.9	Relação entre o coeficiente C e a área da cavidade	57
4.10	Variável $(L - X)/A^{0,5}$ em função de N para (a) $A \sim n_c - n$ e (b) $A = 800 - 2,01n$	58

4.11	Comprimento máximo de fio injetado (quadrados) e número médio de laços (círculos) em função da área disponível da cavidade.	60
4.12	Comprimento (quadrado) e número de laços (círculos) para cavidades com obstáculos em função da quantidade de obstáculos.	61
4.13	Dependendo da concentração de obstáculos, o posicionamento do fio é restrito a uma pequena faixa. Na figura, $n = 144$ e $n = 196$ [21].	62
6.1	Histograma com os valores de α apresentados se levando em conta a profundidade X da cavidade.	71
6.2	(a) Padrão geométrico gerado pelo empacotamento de um arame em cavidade circular (b) Mesmo padrão, isolando apenas a contribuição dos laços [7].	73

LISTA DE TABELAS

3.1	Dimensões das cavidades usadas na primeira construção	19
3.2	Expoente $\alpha(A)$ e $\log C(A)$ obtidos com o programa OriginPro 7.5 para as medidas com cavidades de razão de aspecto fixa, $B = 2$	23
3.3	Dimensões das cavidades usadas na segunda construção	25
3.4	Expoente $\alpha(A)$ e $\log C(A)$ obtidos com o programa OriginPro 7.5 para as medidas com cavidades de profundidade fixa, $X = 40\text{ cm}$	29
3.5	Valores do expoente α para as 10 medidas de cada uma das 11 cavidades que constituíram a experiência.	32
4.1	Valores obtidos com o programa OriginPro 7.5 do expoente α e do coeficiente $\log C$ para as 14 cavidades estudadas	52
4.2	Valores obtidos com o programa OriginPro 7.5 do expoente α e do coeficiente $\log C$ levando em conta a profundidade X da cavidade.	55

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O processo corriqueiro de amassar uma folha de papel antes de jogar no lixo, ou mesmo o dobrar da fiação de um eletrodoméstico antes de guardá-lo, sem dúvida se trata de física. Uma folha de papel A4 não deixa de ser de papel quando amassada à forma quase esférica, mas a estrutura geométrica é diferente e as propriedades ligadas à geometria, como compressibilidade, também se comportam de maneira diferenciada. Uma fiação quando guardada em forma ordenada ocupa menos espaço, mas a preço de se tornar mais rígida. As propriedades do material não se alteram por motivo de amassamento, mas as propriedades do corpo apresentam comportamentos distintos dependendo do nível de deformação.

A primeira tentação de um físico que se inicia no problema seria aplicar a teoria da elasticidade. No entanto, nos problemas mais comuns de amassamento as formas mudam à menor aplicação de força e as equações da elasticidade para sistemas de formato variável se apresentariam bastante complexas [1]. Deve-se citar, por completeza, que os processos de amassamento apresentam dependência direta com a impenetrabilidade da matéria. Este ingrediente impede o colapso a um volume ínfimo e tornaria o problema de elasticidade associado impraticável.

A partir dos anos 80 foram realizadas diversas análises de objetos da natureza, tais como nuvens, rios, árvores, sob o olhar da teoria fractal [2, 3]. Dentre esses estudos, verificou-se que a estrutura de uma bola feita de uma superfície amassada (figura 1.1a) se apresentava com um comportamento fractal [4]. Assim nascia o estudo de amassamento, que abordou poucos anos depois estruturas como fios metálicos deformados ao formato esférico (figura 1.1b)[5].

Amassamento de fios, cordas ou filamentos, é possível em duas ou em três dimensões

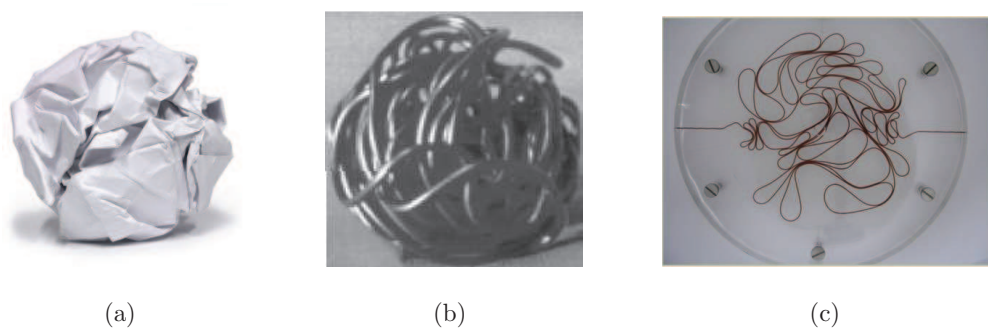


Figura 1.1 O estudo de amassamento, que se iniciou com superfícies, pouco tempo depois se estendeu para fios.

devido à topologia da linha ser $d_T = 1$ e vivermos em um espaço euclidiano de dimensão $E = 3$. No presente trabalho, trataremos exclusivamente de fios injetados em cavidades 2D (figura 1.1c), estendendo o que vem sendo feito desde poucos anos atrás [6]. Neste tipo de processo, é possível identificar padrões geométricos de dobras, cuja unidade básica são células formadas por estruturas bidimensionais fechadas [7] que se espalham pela cavidade, e que denominamos laços (ou alças). Deste ponto de vista, todo o padrão é um empacotamento de laços heterogeneamente distribuídos em posição e tamanho.

A ciência do empacotamento, em contraste com a teoria fractal, remonta a milênios de conhecimento. Ela nos auxiliou a entender a disposição geométrica de cristais [8] e teorizar diversas maneiras de melhor ocupar o espaço d -dimensional [9].

Neste capítulo resumizamos os principais conceitos que vem sendo utilizados para estudar o amassamento de fios em cavidades bidimensionais. Na próxima seção discutiremos o empacotamento de discos. Na seção final apontaremos conexões entre os problemas de amassamento com física de matéria macia.

1.1 EMPACOTAMENTO DE DISCOS

Uma questão típica e famosa de um problema de empacotamento 2D é como se dispor discos de igual tamanho tal que o aproveitamento do plano seja o melhor possível. Para responder esta questão usamos a razão, entre a área ocupada pelos discos e a área total,

que é conhecida como fração de empacotamento:

$$p = \frac{A_{discos}}{A_{total}} \quad (1.1)$$

Para exemplificar um problema simples e básico de cálculo de fração de empacotamento, suponha que se cubra o plano com discos de raio a numa rede quadrada. Cada disco toca os quatro discos vizinhos, nos quatro sentidos cardiais, em uma estrutura que se repete indefinidamente por todo o plano.

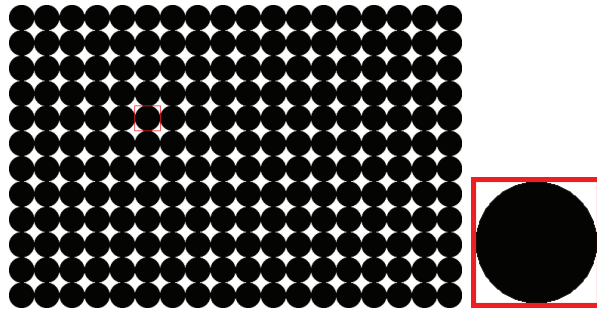


Figura 1.2 Empacotamento de discos em rede quadrada

Nesta configuração, temos uma área infinita coberta por infinitos discos (área πa^2) e à mostra em infinitas brechas (espaços entre quatro círculos). No entanto, existem padrões mínimos que se repetem e cobrem todo o plano; escolhendo um padrão desses, é possível calcular a fração de empacotamento. Seja um quadrado de lado $2a$ que compartilhe o centro com um disco qualquer da rede (figura 1.2). O quadrado é um dos elementos matemáticos, deste caso, que reproduzem o que acontece por todo o plano. Este quadrado contém um único círculo e tem área $4a^2$, de forma que a fração de empacotamento no quadrado é:

$$p = \frac{\pi a^2}{4a^2} = \frac{\pi}{4}$$

Tomando N quadrados deste, temos N círculos. Com $N \rightarrow \infty$ cubrimos todo o plano; assim os círculos ocupam uma fração $p = \frac{\pi}{4} \approx 0.7854$ do espaço disponível.

Em duas dimensões, a maior fração de empacotamento de discos é obtida se dispendo os discos em rede hexagonal, onde cada um toca seus seis discos vizinhos. Nesta configuração, a menor célula que repetida indefinidamente pode preencher o plano e nos

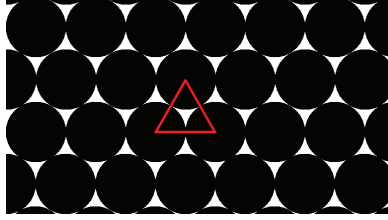


Figura 1.3 Rede hexagonal $p \approx 0.91$

permite calcular a fração de empacotamento é um triângulo equilátero de lado $2a$ que une os centros de discos vizinhos (figura 1.3). A fração de empacotamento associada é $p = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,9069$.

Aparentemente, a disposição que tem maior fração de empacotamento é aquela onde os discos tocam o maior número de vizinhos. Isto foi provado verdadeiro em duas dimensões, mas a dúvida permanece para dimensões elevadas. O problema de quantas esferas d -dimensionais podem tocar uma esfera central é conhecido como o problema da osculação e está associado com o problema do código esférico, que questiona quantos pontos podem ser colocados na superfície de uma esfera, no espaço d -dimensional, com uma separação angular mínima de $\pi/3$ rad. Em duas dimensões todos trazem como solução a disposição que apresenta maior fração de empacotamento [9].

Há estudos de empacotamento de discos e esferas de diversos tamanhos (distribuições polidispersas) e de estruturas de formas geométricas variadas [10]. Estes ricos problemas matemáticos são importantes em ramos da indústria e da ciência, tanto em pesquisa teórica, quanto em pesquisa experimental e tecnológica. Teorias de fluidos, vidros, cristais, estruturas granulares, filmes moleculares e espumas são baseados em problemas de empacotamento.

Na literatura de amassamento [6] de fios em 2D, a fração de empacotamento é definida se respeitando a equação 1.1:

$$p = \frac{A_{fios}}{A_{total}} = \frac{\zeta L}{A} \quad (1.2)$$

onde L é o comprimento total de fio injetado e ζ é sua espessura. É interessante notar que esta expressão é uma *adimensionalização* do comprimento L . Com ela é trivial escrever o limite físico $p \rightarrow 1 \Rightarrow L \rightarrow A/\zeta$ para o comprimento total injetado.

1.2 MATÉRIA MACIA

Não só o estudo do amassamento traz grandes complicações à aplicação da teoria da elasticidade. Sistemas de cadeias poliméricas longas, colóides, emulsões, membranas e cristais líquidos são exemplos de física de grande interesse básico, além do interesse tecnológico e industrial, que trazem ingredientes extras [11]. Os problemas de amassamento tem analogias diretas com estes sistemas, de maneira que o entendimento de um pode ajudar o esclarecimento de questões relativas aos outros. Como exemplo disto, na literatura de amassamento, diversos argumentos de escala surgem como aplicação da teoria de campo médio para polímeros. Adicionalmente, a molécula de DNA, enquanto compactada numa cápsula viral (figura 1.4), por exemplo, vem sendo modelada com resultados de estruturas geométricas obtidas no amassamento de fios [12, 13].

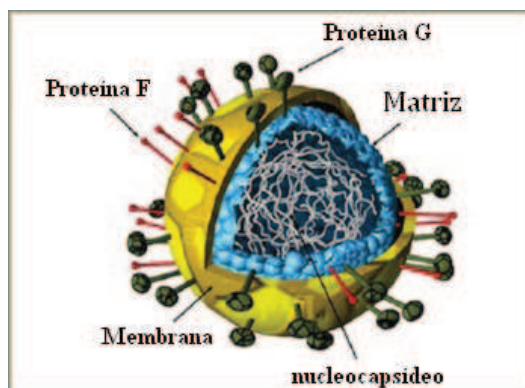


Figura 1.4 Modelos com estruturas amassadas para empacotamento de DNA em cápsulas virais e polímeros em cápsulas sintéticas

No próximo capítulo trataremos de rever os principais resultados obtidos para o amassamento de fio em cavidades 2D. No capítulo 3 apresentamos resultados de novas experiências de amassamento de fio polimérico em cavidades retangulares de arestas fixas, mas controláveis, explicitando novas leis de escala para o problema, como uma dependência inédita do comprimento total de fio injetado com a área da cavidade. Trataremos da injeção de fio plástico em cavidades com n discos móveis no capítulo 4. No quinto, utilizamos o arcabouço da mecânica estatística para cálculo de entropia e equação

de estado para amassamento de fio em cavidades 2D. No último capítulo discutimos os principais resultados e as perspectivas para novos trabalhos.

CAPÍTULO 2

ARAMES AMASSADOS EM DUAS DIMENSÕES

Embora com um conhecimento de menos de uma década, diversas leis de potências caracterizando a morfologia e a geometria da estrutura que resulta do empacotamento de arames em cavidades circulares foram determinadas e estudadas [14, 15]. Neste capítulo, revisaremos alguns aspectos importantes do problema proposto inicialmente e algumas leis de potências que têm se mostrado robustas.

2.1 FRAÇÃO DE EMPACOTAMENTO

Nós e cruzamentos de diferentes partes de um mesmo fio são eventos tridimensionais. Numa cavidade bidimensional com uma única camada de fio estes dois tipos de ocorrências ou defeitos não mais estão presentes.

Em vários desses experimentos com fios compactados em cavidades 2D, o fio é injetado simultaneamente por dois canais de injeção que formam um ângulo θ entre si (figura 2.1a), geralmente a uma velocidade baixa e constante $v \approx 1\text{cm/s}$ em cada canal. Uma vez que os resultados dependem fracamente deste ângulo, os principais resultados e estudos são para $\theta = \pi\text{rad}$. Os resultados também não dependem da velocidade v de injeção, ao menos para v compatível com injeção manual.

Enquanto vai sendo injetado, o arame se dobra e avança gradualmente na direção perpendicular ao eixo de injeção estacionando apenas quando alcança a borda da cavidade. O avanço é transferido para os membros secundários que se unem formando o primeiro contato fio-fio e, nesta configuração, o fio demilita uma curva fechada simples que denominamos laços (figura 2.1b).

Com o progresso da injeção, novos contatos vão surgindo formando novos laços. En-

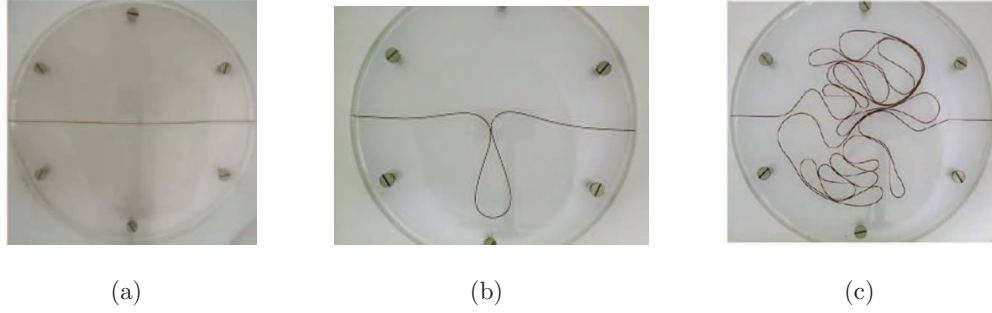


Figura 2.1 Primeiras etapas do processo do amassamento do fio de cobre

quanto o comprimento total injetado vai saturando o volume disponível da cavidade, a injeção se torna mais e mais difícil (figura 2.1c). Quando a força do injetor não é capaz de introduzir mais arame na cavidade, diz-se que se alcançou o empacotamento rígido (tight packing). A figura geométrica resultante com arames de cobre apresenta estrutura complexa e heterogênea de laços, contatos e espaços vazios (figura 1.1c). No empacotamento rígido se encontrou:

$$p_m = \frac{\zeta L_m}{\pi R_0^2} = 0.140 \pm 0.006 \quad (2.1)$$

onde L_m é o comprimento máximo injetado e R_0 é o raio da cavidade circular.

Os fios de solda ($\text{Sn}_{0.60}\text{Pb}_{0.40}$) são mais plásticos, permitem a formação de uma quantidade elevada de laços e alcançam uma fração de empacotamento maior do que se obtém com fios de cobre [12]. A figura 2.2 nos permite ver que se formam muitos laços pequenos e poucos laços grandes, sugerindo aplicação de distribuições fractais ao problema.

O processo de amassamento de fio, em geral, é irreversível, ou seja, quando as paredes são liberadas, o fio não se rearranja recuperando completamente a energia do empacotamento. Neste sentido, observa-se que o amassamento do fio de solda é mais irreversível do que o amassamento dos arames de cobre, que costumam liberar a energia elástica armazenada quando as paredes da cavidade são removidas.

Mais recentemente, se discute a existência de uma morfologia carente de distribuições de laços (figura 2.3 e 2.4). A estrutura espiral acontece quando o coeficiente de atrito é muito baixo e a plasticidade do material é razoavelmente alta. Não foi relatado nenhum limite numérico para a fração de empacotamento desta morfologia, sendo conjecturado



Figura 2.2 Fio de solda ($\text{Pb}_{0.60}\text{Sn}_{0.40}$) após amassamento em uma cavidade circular. Depois de removida a cavidade o fio não recupera a energia do empacotamento. [12]

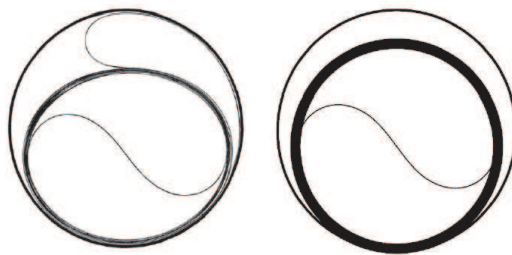


Figura 2.3 Com baixíssimo coeficiente de atrito, surgem morfologias espirais. A figura representa a seção transversa de uma folha plástica que passa, enquanto puxada, por um anel circular. [16, 15]

que no limite de grandes cavidades se tem $p_m \approx 1$ (disposição que maximiza a fração de empacotamento) [16, 15].

Os padrões geométricos obtidos com o arame de cobre são enquadrados como *clássicos* por corresponderem aos primeiros obtidos na literatura, os laços estão essencialmente dispostos próximos às bordas da cavidade. Os padrões chamados de *plásticos* correspondem a maiores densidades de laços que se observam devido a um maior grau de desordem, isto é, os laços são mais distribuídos pela área da cavidade, como acontece para fios de solda [15].

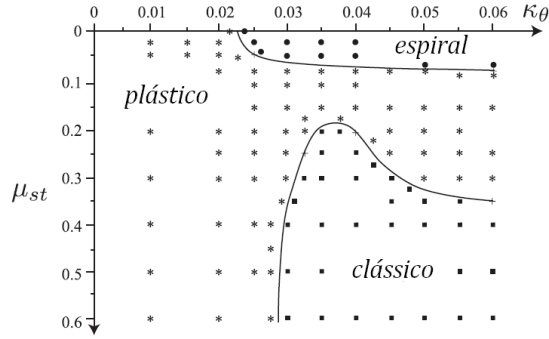


Figura 2.4 Diagrama de fases morfológicas (Clássica, plástica e espiral) tendo como parâmetros o coeficiente de atrito e a plasticidade [15].

2.2 DIMENSÃO FRACTAL

Uma das propriedades físicas mais básicas quando se trata de objetos com algum grau de isotropia estatística é a relação entre a massa do sistema $M(R)$ dentro de um círculo de raio R :

$$M(R) \sim R^D \quad (2.2)$$

Para as medidas com arames amassados em cavidades 2D, o expoente D coincide com o expoente do método da contagem de caixas [3], onde se cobre a estrutura a ser analisada com $N(\epsilon)$ quadrados de lado ϵ e se obtém uma lei do tipo:

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-D'} \quad (2.3)$$

onde o expoente $D' \neq E$ é a dimensão fractal (E é a dimensão euclidiana onde o sistema está mergulhado). Para o fio de cobre amassado em cavidade bidimensional, tem-se:

$$D = D' = 1.9 \pm 0.1 \quad (2.4)$$

A dimensão fractal reportada acima se refere ao empacotamento rígido, ou seja, quando não é possível a injeção do arame por processos manuais. Pode-se obter a dimensão de massa ou de caixas para um empacotamento intermediário, onde se pode

estudar a dependência do expoente D_{eff} (chamado de dimensão efetiva) com o nível de empacotamento do sistema, p .

Uma vez que para este problema $E = 2$, não se pode afirmar em absoluto, perante a equação 2.4, que os padrões de amassamento no empacotamento rígido são ou não estruturas fractais. O valor encontrado acima não mostrou dependência com o ângulo θ entre os canais de injeção ou com a velocidade de injeção v [14].

As expressões 2.2 e 2.3 foram aplicadas também sobre o suporte onde a energia elástica do arame de cobre é armazenada [17]. Uma vez que a energia elástica é maior nos pontos de menor raio de curvatura, esta região é mapeada e, sob aplicação das equações 2.2 e 2.3 se estabeleceu que o suporte $\mathcal{S}$ onde a energia elástica é concentrada tem dimensão

$$D_{\mathcal{S}} = 1.0 \pm 0.1 \quad (2.5)$$

ou seja, tem-se o fenômeno de condensação da energia elástica em um suporte de dimensão menor que a dimensão de massa do sistema.

Como ilustração do que as equações 2.4 e 2.5 nos relatam, considere um modelo de amassamento ordenado em cavidade retangular (figura 2.5).

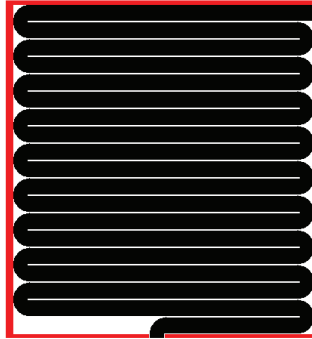


Figura 2.5 Amassamento ordenado em cavidade retangular, $p \approx 1$.

O fio se dobra sem deixar brechas desde o início até o fim da cavidade, fornecendo uma fração de empacotamento $p_m \approx 1$ e mantendo todas as dobras no perímetro da cavidade. Esta configuração exhibe claramente que a massa do fio se distribui pela área ($D = 2$)

enquanto o suporte da energia elástica (as dobras) corresponde ao perímetro ($D_S = 1$) da cavidade.

2.3 NÚMERO DE LAÇOS

Com uma cavidade transparente, é possível contar diretamente o número de laços, seja durante a realização da experiência, seja com fotos tiradas durante a injeção de arame. Estudou-se a evolução da quantidade de laços N em função da fração da área p ocupada pelo arame (ou seja, em função do comprimento L total dentro da cavidade). Uma vez que se injeta o fio a uma taxa aproximadamente contante, $v \approx 1 \text{ cm/s}$, estes resultados exibem o comportamento dinâmico da formação de laços.

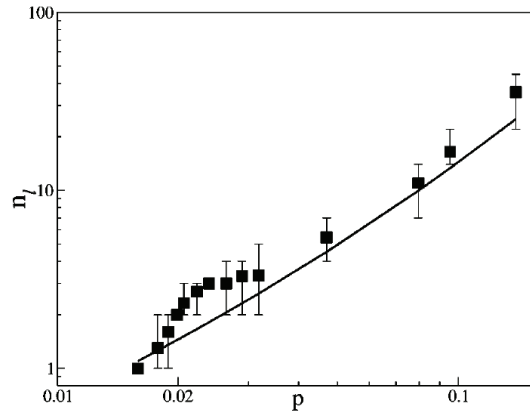


Figura 2.6 Número de laços em função da fração da área coberta pelo arame. A curva contínua representa a dependência obtida usando o modelo hierárquico (equação 5.6).

A experiência se inicia com o fio relaxado passando pelos dois canais de injeção e sem nenhuma dobra. Com o aumento da fração p de área ocupada pelo fio, mais e mais laços se formam. Para o início do processo de empacotamento, $p < 0,032$, se observa uma alta taxa de formação de laços; quando $p \approx 0,032$ o número de laços estaciona. Com isto o aspecto da região $p \lesssim 0,032$ é de um ombro (figura 2.6). Uma lei de potência é observada para a região $p \gtrsim 0,032$, onde:

$$N(p) \sim p^\gamma \quad (2.6)$$

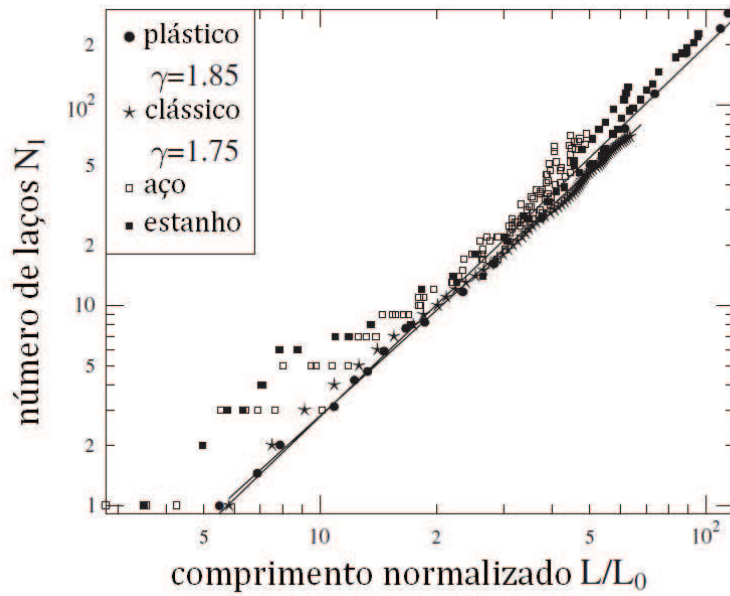


Figura 2.7 Número de laços em função de um comprimento do arame normalizado. Simulação computacional.

com $\gamma = 1,8 \pm 0,2$. A injeção de arames por simulação computacional rendeu um expoente $\gamma = 1,75 \pm 0,03$, para arames na morfologia clássica (arames de cobre), e $\gamma = 1,85 \pm 0,04$, para fios amassados de morfologia plástica ($\text{Pb}_{0,40}\text{Sn}_{0,60}$) (figura 2.7). Para a morfologia espiral, um par de laços surge logo no início da injeção e enquanto o fio vai sendo inserido na cavidade estes laços giram em torno do centro da cavidade. Não há formação de outros laços e, por isto, não é detectada nenhuma lei de potência. A expressão 2.6 nos reporta que o número de laços $N(p)$ depende da quantidade de fio p . Uma vez que a variável controlada neste experimento é o comprimento do fio, a equação acima faz todo o sentido. Existe, no entanto, uma proposta “inversa” onde a fração final, p_m , depende do número de laços existente na geometria final (empacotamento rígido). Daremos atenção a esta nova proposta no próximo capítulo.

No capítulo 5, revisaremos um modelo hierárquico que descreve o comportamento do número de laços com o comprimento total de fio injetado (ou a fração de empacotamento). Com ele, traçamos a linha contínua mostrada na figura 2.6, além de realizamos novos cálculos de grandezas relevantes para a física do problema.

2.4 CAVIDADES COM PINOS FIXOS

Em 2010, surgiu um trabalho onde uma cavidade quadrada de lado L_0 é preparada com n obstáculos (pinos) fixos, feitos com pregos de mesma espessura ζ do arame [21] (figura 2.8). Divide-se a área da cavidade em n quadrados e se posiciona um pino no centro de cada um, $A_{quadrado} \equiv l^2 = \frac{L_0^2}{n}$. O objeto de estudo é a fração de empacotamento máxima $p(n)$ e a quantidade de laços $N(n)$ que se formam no empacotamento rígido, em função da quantidade de pinos na cavidade.

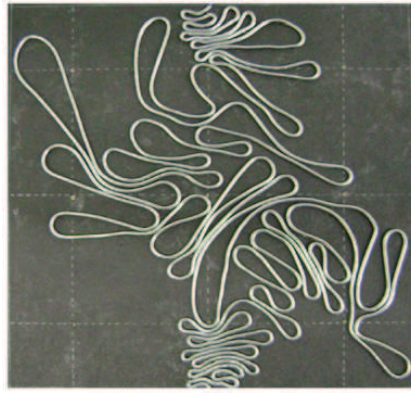


Figura 2.8 Amassamento de arames $\text{Pb}_{0,40}\text{Sn}_{0,60}$ em cavidade quadrada com $n = 9$ discos dispostos em rede quadrada.

Dois efeitos surgem nesta nova configuração: o primeiro é uma redução na área livre para o fio. Cada pino tem área $A_{pino} = \frac{\pi\zeta^2}{4}$, de maneira que o empacotamento do arame na cavidade compete com o espaço livre na rede quadrada de obstáculos fixos. O segundo efeito é uma mudança da topologia. Todos os problemas anteriores de amassamento de arames foram realizados em cavidades simplesmente conexas, com domínios bem comportados. A presença de buracos no domínio aparenta ter um efeito arrasador, diferente da simples redução da área.

Neste novo estudo, é importante salientar que todas as medidas são obtidas no regime de empacotamento rígido, tendo a quantidade de obstáculos como parâmetro; o estudo não é dinâmico. A fração de empacotamento e a quantidade de laços dependem da quantidade de discos. Aqui apresentaremos apenas os resultados para a fração da área.

O comportamento de $p(n)$ segue duas leis de potências do tipo:

$$p(n) \sim n^{-\beta} \quad (2.7)$$

onde se encontrou, para o fio de solda, $\beta = 0,23 \pm 0,03$ em $n < 16$ e $\beta = 0,88 \pm 0,06$ em $n > 16$ (figura 2.9).

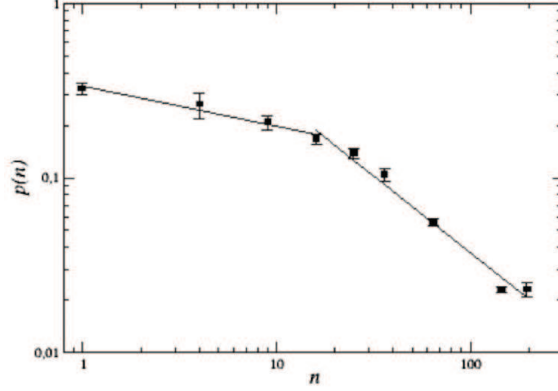


Figura 2.9 $p(n)$ em função de n para o $\text{Pb}_{0,40}\text{Sn}_{0,60}$

Com baixa densidade de pinos, o fio pode se dobrar por toda a cavidade e os “driblar”. O fio tem acesso à toda a área $A - nA_{\text{pino}}$. No entanto, à medida que a quantidade de pinos chega próxima de um determinado valor n_{limite} , o fio perde a capacidade de se infiltrar entre dois pinos e fica “preso” em uma coluna (regime colunar).

Uma maneira de estimar n_{limite} é supor que a largura mínima para manter o fio em uma coluna, l_{limite} , seja m vezes maior que o diâmetro do fio, $l_{\text{limite}} = m\zeta$, assim a quantidade de pinos para esta configuração é

$$n_{\text{limite}} = \left(\frac{L_0}{m\zeta} \right)^2.$$

Visualmente é possível estimar um valor $m \approx 10$ que implica $n_{\text{limite}} = 100$ para o fio de solda $\zeta = 1,5 \text{ mm}$ em uma cavidade de lado $L_0 = 150 \text{ mm}$. Isto pode ser visto, na figura 2.9, através dos dois pontos além de $n_{\text{limite}} = 100$. Eles estão no regime colunar e deve se notar que a função $p(n)$ aparenta ter saturado (uma vez que $p(144) = p(196)$).

Este recente trabalho nos motivou a realizar uma experiência de amassamento de arames em cavidades 2D com obstáculos móveis, que será discutida no capítulo 4. Se os

obstáculos são móveis, a contribuição da área continua sendo importante, mas a cavidade não deixa de ser simplesmente conexa com a inserção de discos móveis.

2.5 OUTRAS LEIS DE POTÊNCIAS

Neste capítulo apresentamos os principais resultados pertinentes para o nosso trabalho. Alguns estudos, como a distribuição de tamanho dos laços, o número de contatos fio-fio e o número de contatos laço-laço, são encontrados na literatura [14]. Existem diversas outras pesquisas com amassamento de arames em cavidades circulares. Por exemplo, se estuda experimentalmente a deformação do padrão geométrico no empacotamento rígido pela aplicação de uma força axial [18]. Com simulação computacional, se determina a força de aplicação no fio durante a injeção [15]. Um interessante estudo da difusão anômala de caminhantes aleatórios sobre o arame amassado traz estreitas conexões com o cálculo da resistência elétrica da estrutura [19]. Com física teórica, já se aplica mapeamento conforme e analogias com gravitação 2D com o problema de amassamento de arames [20], as relações obtidas reproduzem a equação 2.6 com $\gamma = \frac{8}{5}$, que está em razoável concordância com os resultados experimentais e simulacionais.

CAPÍTULO 3

FIO POLIMÉRICO EM CAVIDADES 2D

Para realizar o experimento de amassamento de fio polimérico, cavidades retangulares foram utilizadas. Essas cavidades foram construídas com duas chapas transparentes de acrílico de $22 \times 42 \times 0,9 \text{ cm}^3$ sobrepostas com espaçadores de madeira de $1 \times 0,6 \text{ cm}^2$ e fixas com prendedores nas bordas. O canal de injeção é único, localizado no centro de uma das arestas menores e o fio utilizado, com diâmetro $\zeta = 0,5 \text{ cm}$, se dobra com facilidade formando padrões bidimensionais. O fio é injetado com as mãos a uma velocidade baixa da ordem de 1 cm/s até alcançar o empacotamento rígido, onde cada medida é tomada: conta-se o número de laços, tira-se uma fotografia (câmera digital OLYMPUS C-3040ZOOM) e depois se mede o comprimento total injetado (com uma trena). As fotografias foram tiradas para se conferir as características geométricas do padrão de amassamento, sem pretensão de servir para análises de processamento de imagens. Folhas de papel A4 foram utilizadas como plano de fundo para destacar o fio por contraste e uniformizar a aparência da cavidade; entre os prendedores e a cavidade também se usou tiras de folhas A4 para evitar arranhar o acrílico.

Uma vez que a cavidade pode ser rapidamente desmontada, séries de 10 medidas equivalentes para diferentes áreas foram tomadas a fim de constituir um estudo detalhado do empacotamento rígido de um fio polimérico em uma área na qual o mesmo é forçado a se adaptar. Após cada medida, o fio é retirado, limpo e "restaurado" (esticando-se a região que foi amassada do fio e passando um guardanapo para remover as irregularidades do amassamento), de forma que o mesmo trecho de fio é novamente inserido na cavidade para a realização de nova medida. Durante todas as medidas o fio não demonstrou sinal de fadiga devido a essas manipulações, como veremos a seguir.

O quociente entre as medidas das arestas de um retângulo é chamada de razão de

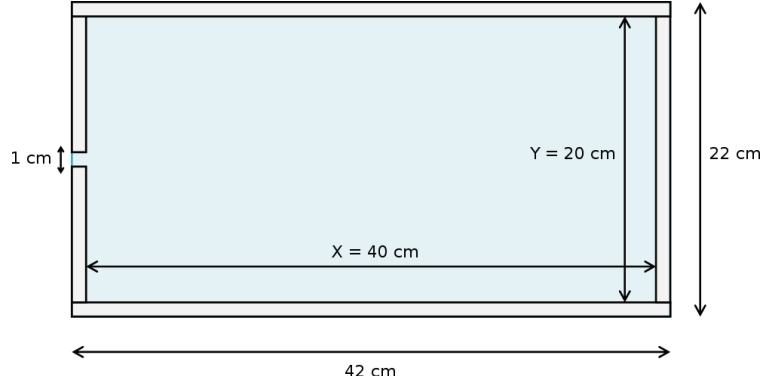


Figura 3.1 Vista superior da célula de acrílico usada no experimento descrito neste capítulo.

aspecto. Por exemplo, um quadrado é um retângulo de razão de aspecto 1, isto é, seus lados são iguais. Dois retângulos de mesma razão (ou relação) de aspecto B têm a mesma aparência, sendo um uma cópia reescalada do outro.

$$B = \frac{X}{Y}, \quad (3.1)$$

onde X é a profundidade e Y é a largura do retângulo ou, no presente caso, da cavidade retangular (figura 3.1). Por outro lado, a área é dada por

$$A = XY, \quad (3.2)$$

de maneira que $\{A, B\}$ determinam um único retângulo (como $\{X, Y\}$). A razão para chamarmos X de profundidade é lembrar a direção na qual o fio é inserido: o canal de injeção é localizado na metade da menor aresta.

A figura 3.2 exibe um padrão típico obtido no amassamento de um fio polimérico em uma cavidade retangular plana de área A quando o mesmo é inserido por um único canal de injeção. O fio dobra formando padrões de laços (ou alças) que se distribuem pela cavidade com tamanhos e posições variadas.

A figura obtida para o empacotamento de laços em cavidades retangulares apresenta maior ordem direcional do que os padrões para cavidades circulares reportados na literatura (veja as figuras 1.1c, 2.2 e 2.8 para comparações). Em particular, as imagens típicas continuam sugerindo um gradiente de tamanho dos laços à medida que estes se afastam do canal de injeção.

3.1 CONSTRUÇÃO 1: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM RAZÃO DE ASPECTO FIXA19



Figura 3.2 Amassamento de fios em cavidades com área 800 cm^2 .

O objetivo deste trabalho é estabelecer uma relação entre o comprimento máximo de fio injetado na cavidade, o número total de laços formados e a área da cavidade. A realização experimental consiste em duas partes: cavidades com mesma razão de aspecto e cavidades com mesma profundidade. Os resultados nos permitem usar uma única expressão para descrever os dois tipos de experimento e é uma das principais propostas deste trabalho.

3.1 CONSTRUÇÃO 1: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM RAZÃO DE ASPECTO FIXA

Na primeira etapa da experiência, a razão de aspecto $B = 2$ é a mesma para sete cavidades de diferentes áreas onde o fio é inserido. Com as placas de acrílico é possível uma área máxima de $A = 800\text{ cm}^2$ e desejamos um estudo com duas décadas de variação. Escolhendo, com isto, a cavidade mínima com $A = 8\text{ cm}^2$, interpolamos 5 medidas em progressão geométrica (que mantém os pontos equidistantes em um gráfico logaritmo), obtendo as dimensões para as cavidades (veja a tabela 3.1).

$A(\text{cm}^2)$	8	18	40,5	84,5	200	392	800
$Y(\text{cm})$	2	3	4,5	6,5	10	14	20
$X(\text{cm})$	4	6	9	13	20	28	40

Tabela 3.1 Dimensões das cavidades usadas na primeira construção

3.1 CONSTRUÇÃO 1: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM RAZÃO DE ASPECTO FIXA 20

Para ilustrar que a injeção da mesma peça de fio polimérico nas cavidades não interfere nas características principais (não "viciam" o fio de algum modo), plotamos um gráfico do comprimento total injetado em função da vez da medida (figura 3.3). Apenas para cavidades de 800 cm^2 o comprimento que é injetado mostra uma tendência de relaxação.

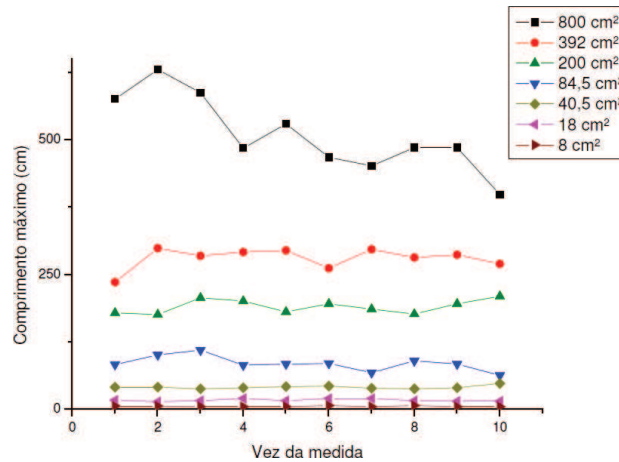


Figura 3.3 Dependência do comprimento total injetado com a vez em que a medida foi tomada para cavidades com $B = 2$.

Contrariando a tendência da literatura, por simplicidade, vamos estudar o comprimento total injetado L_m sem “adimensionalizar” para a fração de empacotamento p_m . Neste capítulo e no próximo omitiremos o índice “ m ” por tratarmos exclusivamente do empacotamento máximo (tight packing). Se for necessária alguma análise com a fração de empacotamento, podemos usar a equação 1.2 com $A = XY$.

A figura 3.2 mostra um padrão geométrico típico da situação de um fio injetado numa cavidade retangular de área 800 cm^2 até o empacotamento rígido. Nas figuras 3.4(a-f) são mostrados os padrões obtidos sob as mesmas circunstâncias para as cavidades construídas com razão de aspecto $B = 2$.

Para cavidades mais espaçosas, como mostrado nas figuras 3.2, 3.4a e 3.4b, o padrão geométrico do amassamento de fio apresenta alguns laços que não alcançam a borda da cavidade, o que aumenta a complexidade da figura. Com menos espaço disponível para dobra de fio, os laços que são formados se dispõem acompanhando o perímetro da cavidade (figuras 3.4c a 3.4e). Para uma cavidade muito pequena, como se pode ver

3.1 CONSTRUÇÃO 1: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM RAZÃO DE ASPECTO FIXA 21



(a) 392 cm^2



(b) 200 cm^2



(c) $84,5 \text{ cm}^2$



(d) $40,5 \text{ cm}^2$



(e) 18 cm^2



(f) 8 cm^2

Figura 3.4 Amassamento de fios em cavidades com relação de aspecto $B = 2$

claramente na figura 3.4f, não é observada a formação de laços.

3.1.1 Resultados e discussões

Com o aumento do comprimento de fio injetado, L , na cavidade, a quantidade de laços, N , aumenta gradativamente, sendo natural esperar uma dependência $N = N(L)$. No entanto, o que limita o comprimento que podemos inserir dentro da cavidade? A resposta intuitiva para esta pergunta é a geometria e as características de auto-exclusão (impenetrabilidade). Estes aspectos dependem de como os laços se dispõem pela cavidade e da distribuição de tamanhos que ocupam na área disponível. Com este argumento, esperamos que no empacotamento rígido, o comprimento total seja uma função da quantidade total de laços inseridos na cavidade.

$$L = L(N)$$

Para indicar a idéia mais claramente, considere uma viga de aço de diâmetro $\zeta \leq 0,5 \text{ cm}$. Ao ser inserida na cavidade de área A a viga rígida não pode dobrar e passa reto, tocando a outra extremidade da cavidade, tem-se $L(N = 0) = X$. Uma viga mais fina ou frágil permite uma dobra, alcançando a borda lateral da cavidade, de forma que é possível inserir um comprimento maior. Assim, a quantidade de laços, que é uma medida de como o fio se dobra, deve depender das características do material do qual a viga e o fio são feitos. Se for um material mais maleável haverá mais laços e, por isto, consegue-se inserir um comprimento maior de fio. Com este intuito levantamos os gráficos do comprimento total injetado L em função do número de laços N formados dentro de uma cavidade de área A .

Na figura 3.5 mostramos o resultados de todas as medidas tomadas nesta experiência. Nota-se um agrupamento e uma tendência comum às medidas com mesma área. O leitor pode notar que não estamos fazendo médias estatísticas ¹. Os dados da figura 3.5 sugerem:

$$L_A = C(A)N^{\alpha(A)} \quad (3.3)$$

¹Um tratamento de médias será discutido na seção 3.4

3.1 CONSTRUÇÃO 1: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM RAZÃO DE ASPECTO FIXA23

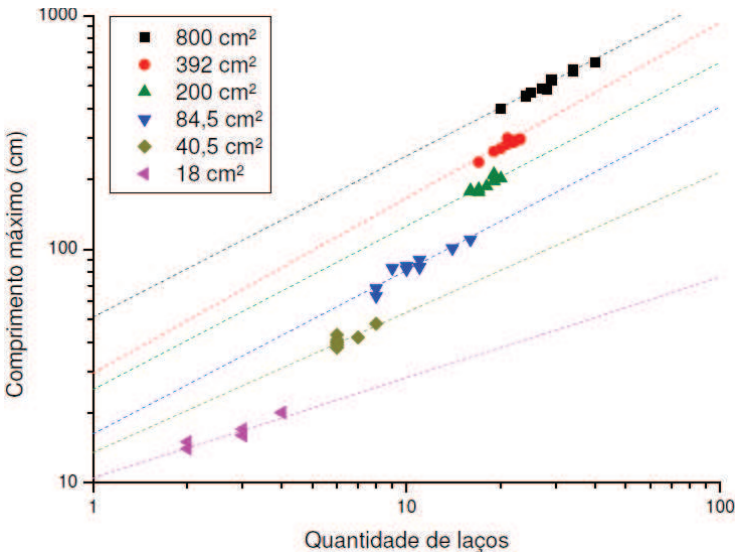


Figura 3.5 Comprimento máximo injetado em cavidades com razão de aspecto fixa em função do número total de laços

Com cada conjunto de pontos com mesma área obtemos um expoente $\alpha(A)$ e uma constante $C(A)$, além de um valor médio para o número de laços, N , e para o comprimento injetado, L . Na tabela 3.2 são apresentados os valores encontrados de $\alpha(A)$ e $\log C(A)$.

Área (cm^2)	$\alpha(A)$	$\log C(A)$
800	$0,69 \pm 0,03$	$1,71 \pm 0,05$
392	$0,75 \pm 0,09$	$1,5 \pm 0,1$
200	$0,7 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$
84,5	$0,70 \pm 0,08$	$1,21 \pm 0,09$
40,5	$0,6 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
18	$0,43 \pm 0,06$	$1,02 \pm 0,03$

Tabela 3.2 Expoente $\alpha(A)$ e $\log C(A)$ obtidos com o programa OriginPro 7.5 para as medidas com cavidades de razão de aspecto fixa, $B = 2$.

Os valores do expoente encontrados na tabela são iguais dentro dos erros estatísticos, indicando que o valor de α deve não depender da área da cavidade, A . Para cavidades de 18 cm^2 o expoente é menor possivelmente à influência do limite físico de cavidades

3.1 CONSTRUÇÃO 1: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM RAZÃO DE ASPECTO FIXA 24

muitos pequenas (cavidades com área 8 cm^2 não formam laços). Apesar disto, tiramos uma média entre todos os valores apresentados na tabela, obtendo:

$$L_A = C(A)N^\alpha, \quad \alpha = 0,65 \pm 0,09 \quad (3.4)$$

Note que se tirarmos a média entre as 10 medidas antes de fazer esta análise perdemos a informação de como o número de laços influencia o comprimento total injetado em uma área A fixa. A constante $C(A)$ na equação 3.4 depende da área e para obtermos seu comportamento, tiramos uma média de $C(A) = L/N^{0,65}$ para as seis cavidades e mostramos o resultado no gráfico da figura 3.6.

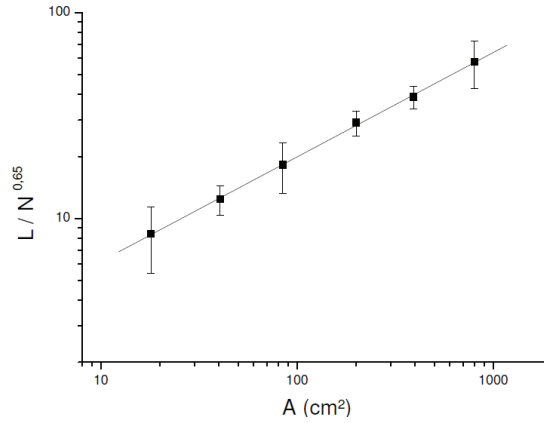


Figura 3.6 Constante de proporcionalidade, $C(A) = L/N^{0,65}$, em função da área total da cavidade.

A reta que se ajusta aos dados experimentais na figura 3.6 indica que o coeficiente pode ser escrito dependente da área via uma lei de potência. O resultado parece bastante razoável em todo o intervalo de área que estudamos e por isto resolvemos incluir cavidades com $A = 18 \text{ cm}^2$ nesta análise. Devemos enfatizar que a figura 3.6 é obtida com o colapso dos pontos da figura 3.5. O expoente β da área encontrado foi:

$$C(A) = \lambda A^\beta, \quad \beta = 0,51 \pm 0,08 \quad (3.5)$$

Este resultado é interessante e implica que o comprimento total injetado depende apenas de um comprimento característico da cavidade, $\sqrt{A}$. Em resumo, o resultado pode ser

escrito como

$$L = \lambda N^\alpha \sqrt{A}$$

onde $\alpha = 0,65$ é um expoente independente da área e λ é uma constante.

3.2 CONSTRUÇÃO 2: INJEÇÃO DE UM FIO EM CAVIDADES COM PROFUNDIDADE FIXA

Para enriquecer os resultados anteriores e determinar o comprimento característico, realizamos a experiência em cavidades de outras razões de aspecto B . Para aproveitar o aparato experimental anterior, repetimos as medidas da largura Y e deixamos a profundidade, $X = 40 \text{ cm}$, constante.

$Y(\text{cm})$	2	3	4,5	6,5	10	14	20
$A(\text{cm}^2)$	80	120	180	260	400	560	800
B	20	13,3	8,89	6,15	4	2,86	2

Tabela 3.3 Dimensões das cavidades usadas na segunda construção

Note que isto traz como consequência um menor intervalo de área analisado, sendo agora de apenas uma década, $A \in [80, 800]$. Esta segunda etapa nos permite estudar a importância da forma, B , no comprimento máximo injetado, correspondendo a um estudo do efeito de estreitamento da cavidade.

As medidas de amassamento de fio na cavidade de $A = 800 \text{ cm}^2$ serão reaproveitadas da seção anterior, já que também compartilham o valor $X = 40 \text{ cm}$. As demais cavidades não mostram tendências enquanto o fio é inserido, como podemos ver na figura 3.7, e por isto também utilizamos a mesma peça de fio em todas as medições.

Nas figuras 3.2 e 3.8 são mostrados os padrões obtidos com a injeção do fio polimérico até se alcançar o empacotamento rígido para as cavidades construídas com profundidade fixa, $X = 40 \text{ cm}$.

A exemplo do que acontece com cavidades com relação de aspecto fixa, o padrão de amassamento para cavidades mais espaçosas (figuras 3.2, 3.8a e 3.8b) parece apresentar

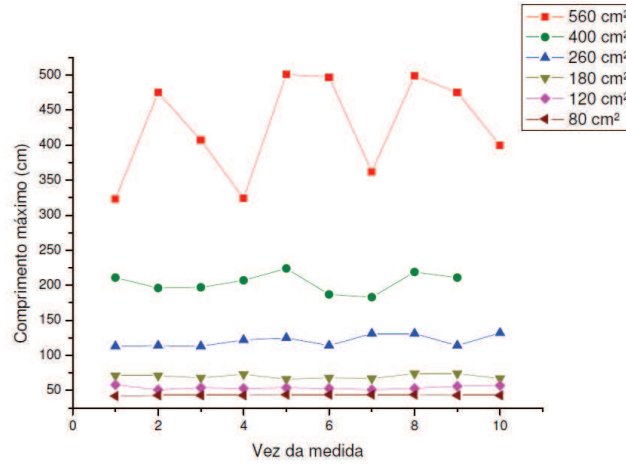


Figura 3.7 Dependência do comprimento total injetado com a vez em que a medida foi tomada para cavidades com $X = 40$ cm.

ordenamento e estruturas de laços mais complexas. À medida que a cavidade estreita, figuras 3.8c a 3.8e, os laços passam a oscular a borda da cavidade. Finalmente, quando a cavidade é muito estreita, figura 3.8f, não há espaço suficiente para se formar sequer um laço.

Deve-se notar que as duas cavidades que não apresentaram formação de laços, $A = 8 \text{ cm}^2$ e $A = 80 \text{ cm}^2$, distanciam-se uma da outra em uma década de magnitude e que existem duas cavidades com área neste intervalo nas quais a experiência foi realizada, $A = 40,5 \text{ cm}^2$ e $A = 18 \text{ cm}^2$, e se observou a formação de laços. Com esta observação, podemos concluir que a limitação que a cavidade impõe à formação das alças não é devida à sua área A .

3.2.1 Resultados e discussões

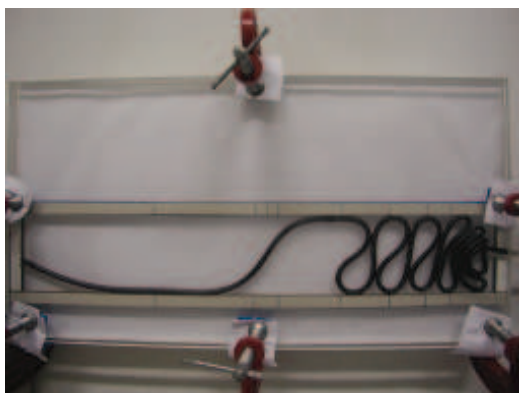
Os resultados com cavidades estreitas mostram que os laços tendem a se localizar perto do canal de injeção, efeito comum em todas as experiências de amassamento de arames em cavidades bidimensionais. Agora, no entanto, fica evidente que a estrutura se torna mais complexa quando o fio tem mais espaço para girar e empurrar os laços previamente formados, de maneira que se conclui que cavidades mais largas exibem maior desordem



(a) 560 cm^2



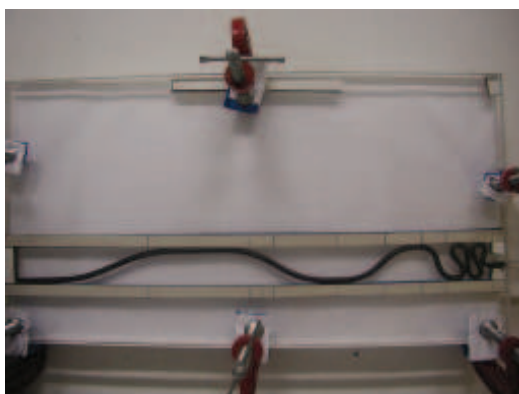
(b) 400 cm^2



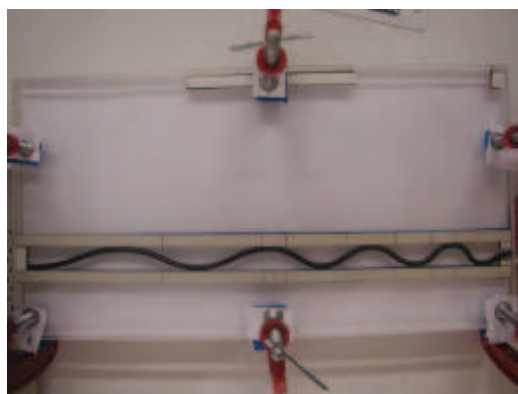
(c) 260 cm^2



(d) 180 cm^2



(e) 120 cm^2



(f) 80 cm^2

Figura 3.8 Amassamento de fios em cavidades com profundidade $X = 40 \text{ cm}$

quanto à localização e tamanho de laços.

A exemplo do que foi feito na seção anterior, incluímos todas as medidas em um mesmo gráfico do comprimento máximo de injeção em função do número de laços (figura 3.9a). Obtemos, em seguida, um valor médio para o expoente α que usamos para calcular $C(A) = L/N^\alpha$ e plotamos na figura 3.9b a dependência da constante com a área total da cavidade.

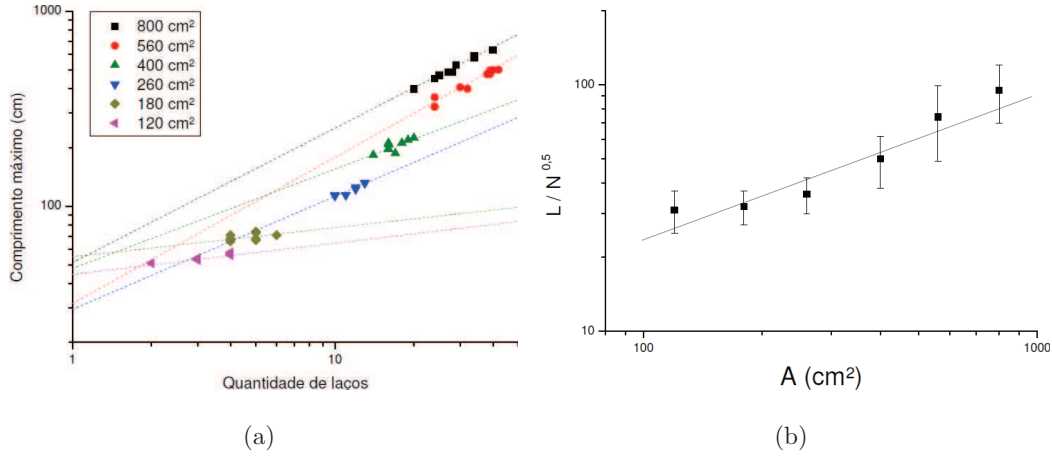


Figura 3.9 Medidas tomadas para cavidades com profundidade constante. (a) Comprimento máximo injetado em função do número total de laços (b) Constante de proporcionalidade, $C = L/N^{0.5}$, em função da área total da cavidade.

Observando a figura 3.9a obtemos que o comprimento de empacotamento rígido depende da quantidade de laços via uma lei de potência (compare à equação 3.4):

$$L = C(A)N^\alpha, \quad \alpha = 0,5 \pm 0,2 \quad (3.6)$$

Tomando $C = L/N^{0.5}$ em todas as medidas obtemos um coeficiente médio que depende da área da cavidade (figura 3.9b):

$$C(A) = \lambda A^\beta, \quad \beta = 0,6 \pm 0,2 \quad (3.7)$$

Onde se deve comparar o expoente acima com o encontrado na primeira construção (equação 3.5). O valor do expoente α obtido para cada famílias de medidas da figura 3.9a é explicitado na tabela 3.4:

Área (cm^2)	$\alpha(A)$	$\log C(A)$
800	$0,69 \pm 0,03$	$1,71 \pm 0,05$
560	$0,75 \pm 0,06$	$1,50 \pm 0,09$
400	$0,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
260	$0,58 \pm 0,06$	$1,47 \pm 0,07$
180	$0,15 \pm 0,09$	$1,74 \pm 0,06$
120	$0,16 \pm 0,02$	$1,65 \pm 0,01$

Tabela 3.4 Expoente $\alpha(A)$ e $\log C(A)$ obtidos com o programa OriginPro 7.5 para as medidas com cavidades de profundidade fixa, $X = 40\text{ cm}$.

A qualidade dos gráficos, enquanto leis de potência com um expoente α fixo, é muito inferior agora (figura 3.9a e tabela 3.4) do que nos resultados da primeira construção (figura 3.5 e tabela 3.2). Em especial, a figura 3.9b apresenta um comportamento assintótico, à medida que a área diminui, que não é mostrado no outro caso (figura 3.6). Explicamos isto com base no argumento de que no início do processo de amassamento, quando o fio sofre a primeira dobra, ele deve estar em contato com o fundo da cavidade, ou seja, o comprimento mínimo injetado deve ser a profundidade X da cavidade, se há um comprimento mínimo, há um valor assintótico para o comprimento (figura 3.9b). Na experiência com razão de aspecto constante, a profundidade $X = X(A) = \sqrt{2A}$ da cavidade é muito menor que os comprimentos típicos mensurados, $L \gg X$, de forma que $L - X \approx L$ praticamente não interfere na qualidade da lei de potência. Nestas experiências com profundidades fixas, que incluem configurações cuja largura da cavidade é muito menor que sua profundidade, a lei de potência só é obtida quando se subtrai, ao comprimento total injetado, o comprimento mínimo injetado sem dobras, $L(N = 0) = X$. Para melhor sustentar esta idéia, plotamos o gráfico do comprimento máximo após primeiro contato com a borda da cavidade, $L - X$, em função do número de laços total na cavidade (figura 3.10a).

Mais uma vez, seguimos o procedimento encontrando um valor médio para o expoente:

$$L - X = C(A)N^\alpha, \quad \alpha = 0,7 \pm 0,2 \quad (3.8)$$

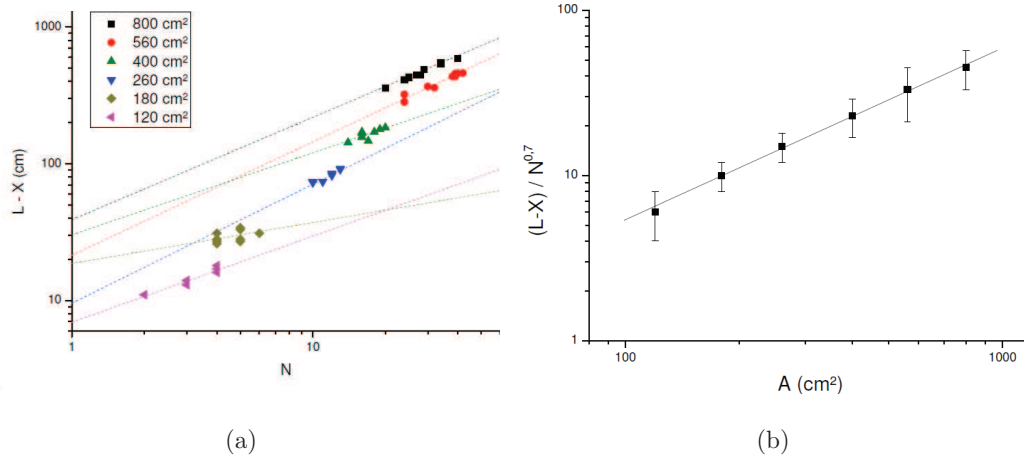


Figura 3.10 Medidas tomadas para cavidades com profundidade constante. (a) Comprimento máximo injetado após o primeiro contato com a cavidade em função do número total de laços (b) Constante de proporcionalidade, $C = (L - X)/N^{0.7}$, em função da área total da cavidade.

Tal resultado está em melhor acordo com o expoente encontrado para as medidas com cavidades de razão de aspecto fixa (veja a equação 3.4), embora estas medidas tenham sido tomadas sem considerar a profundidade X . O coeficiente, $C = (L - X)/N^{0.7}$, e a área se relacionam via uma lei de potência (conforme se pode ver na figura 3.10b) dada por:

$$C(A) = \lambda A^\beta, \quad \beta = 1,0 \pm 0,2 \quad (3.9)$$

que é o dobro do expoente β encontrado na outra construção (equação 3.5), dentro dos erros estatísticos. Observe que uma lei de potência sem comportamento assintótico foi obtida (figura 3.10b) e que os desvios nos expoente α (figura 3.10a) diminuíram em relação aos da figura 3.9a, o que corrobora o argumento acima.

Para melhor comparar com os resultados da primeira construção, deve-se levar em conta a profundidade na determinação dos expoentes α e β daquele caso. Na figura 3.11a, mostramos as mesmas medidas da figura 3.5, com razão de aspecto constante, levando em conta a medida X da cavidade. O comprimento máximo inserido após o primeiro contato com a cavidade, $L - X$, escala com a quantidade total de laços, N , e é dado por:

$$L - X = C(A)N^\alpha, \quad \alpha = 0,75 \pm 0,05 \quad (3.10)$$

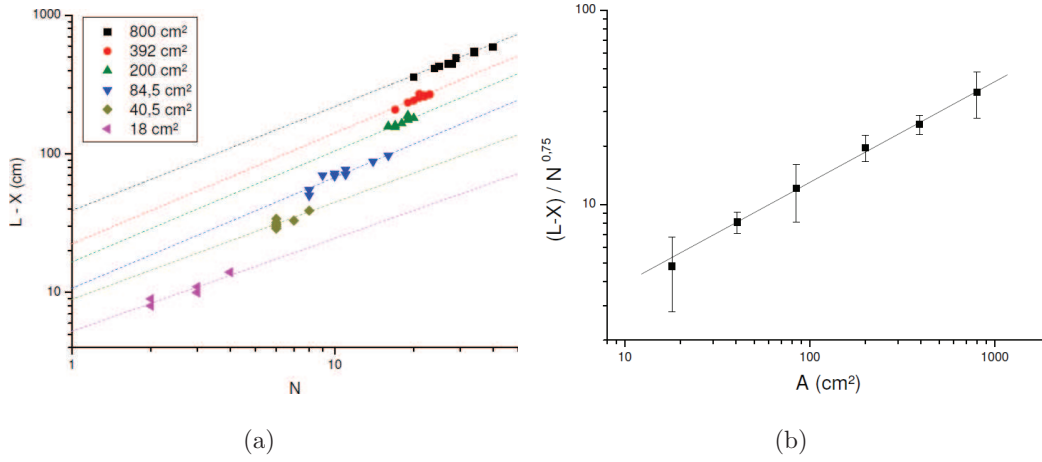


Figura 3.11 Medidas tomadas para cavidades com razão de aspecto constante. (a) Comprimento máximo injetado após o primeiro contato com a cavidade em função do número total de laços (b) Constante de proporcionalidade, $C = (L - X)/N^{0.75}$, em função da área total da cavidade.

A constante de proporcionalidade que depende da área é calculada, $C = (L - X)/N^{0.75}$, e tiramos a média entre todas as medidas (figura 3.11b), obtendo uma lei do tipo:

$$C(A) = \lambda A^\beta, \quad \beta = 0,52 \pm 0,07 \quad (3.11)$$

Embora estas duas leis de potências (equações 3.10 e 3.11) sejam correções das equações 3.4 e 3.5, os resultados não mudaram muito, o que já era esperado para $L \gg X$. Para $L \simeq X$, a exemplo de algumas cavidades estreitas, esta correção é necessária para a obtenção de leis de potência robustas.

Note que o expoente encontrado acima, $\alpha = 0,75 \pm 0,05$, é igual, dentro das barras de erros, ao resultado $\alpha = 0,7 \pm 0,2$ encontrado para a segunda etapa. Desta maneira, fica esclarecido que nos casos em que $L(N = 0) \approx L$ devemos ter leis de potência para $\Delta L \equiv L(N) - L(0)$ e não para o comprimento puro, L , o que é um resultado razoável. Com o objetivo de melhor ilustrar os valores de α nas 11 cavidades que constituíram as etapas desta experiência, incluímos uma tabela com os valores de α (tabela 3.5) quando a medida X é compensada (figuras 3.11a e 3.10a).

Da tabela é possível perceber uma insensibilidade do expoente α com a área da cavidade. Cavidades com $A = \{8 \text{ cm}^2, 80 \text{ cm}^2\}$, isto é, com $Y = \{2 \text{ cm}\}$, não apresentaram

$Y(\text{cm})$	$A(\text{cm}^2)$	α	$A(\text{cm}^2)$	α
20	800	$0,75 \pm 0,04$		
14	392	$0,8 \pm 0,1$	560	$0,83 \pm 0,06$
10	200	$0,8 \pm 0,1$	400	$0,6 \pm 0,2$
6,5	84,5	$0,8 \pm 0,1$	260	$0,9 \pm 0,1$
4,5	40,5	$0,7 \pm 0,2$	180	$0,3 \pm 0,2$
3	18	$0,67 \pm 0,09$	120	$0,63 \pm 0,07$

Tabela 3.5 Valores do expoente α para as 10 medidas de cada uma das 11 cavidades que constituíram a experiência.

formação de nenhum laço no empacotamento rígido, que significa que temos apenas 11 cavidades com valores válidos não-nulos do expoente α das 13 que totalizam a prática experimental. O valor médio que se obtém para o expoente α é:

$$\alpha = 0,7 \pm 0,1 \quad (3.12)$$

O valor de α , segundo alguns argumentos simples que trataremos na última seção deste capítulo, está relacionado com o expoente da distribuição de perímetros dos laços dentro da cavidade. Se o expoente α não depende do formato da cavidade, a distribuição de perímetros adotados pelos laços, na configuração de empacotamento rígido, deve se manter para cavidades de qualquer área e formato.

3.3 ANÁLISE DE ESCALA

Das seções anteriores obtemos uma lei geral que caracteriza o comprimento total L injetado com a área A da cavidade e o número total N de laços formados na estrutura de dobras.

$$L - X = \lambda N^\alpha A^\beta \quad (3.13)$$

O primeiro expoente, α , é o mesmo nos dois casos, dentro dos erros estatísticos da experiência. No entanto, o expoente β assume diferentes valores em cada caso e é o objetivo desta seção entender esta diferença.

Suponha que o comprimento do fio injetado dependa da largura e da profundidade da cavidade via uma lei de potência do tipo

$$L - X \sim X^\gamma Y^\delta \quad (3.14)$$

Com o auxílio das equações 3.1 e 3.2 podemos escrever:

$$L - X \sim A^{\frac{\gamma+\delta}{2}} B^{\frac{\gamma-\delta}{2}} \quad (3.15)$$

Quando a experiência é realizada a razão de aspecto fixa o comprimento deve depender da área com expoente $\beta = \frac{\gamma+\delta}{2}$ e dos nossos resultados ($B = 2$):

$$\frac{\gamma + \delta}{2} = 0,5$$

Enquanto na experiência a profundidade fixa o comprimento depende da área com um expoente diferente

$$L - X \sim Y^\delta \sim \left(\frac{A}{X}\right)^\delta$$

Dos nossos resultados ($X = 40 \text{ cm}$) se obtém:

$$\beta = \delta = 1$$

Que implica $\gamma = 0$.

Voltando à equação 3.13, com os valores obtidos a partir da equação 3.14, podemos escrever um resultado geral para as duas experiências:

$$L - X = kN^\alpha Y \quad (3.16)$$

O comprimento injetado após o contato com o fundo da cavidade depende apenas da largura Y da cavidade. Em nossa experiência a razão de aspecto fixa se tem $Y = \sqrt{A/2}$, enquanto na experiência a profundidade mantida fixa se tem $Y = A/40$, exatamente os dois expoentes encontrados para a área em cada caso.

A equação 3.16 separa as contribuições do eixo de injeção e da largura da cavidade. A profundidade é o comprimento inicial mínimo que deve ser inserido no empacotamento rígido, mas o fio se dobra de um lado a outro, enquanto forma laços, usando tanto comprimento quanto for a largura da cavidade.

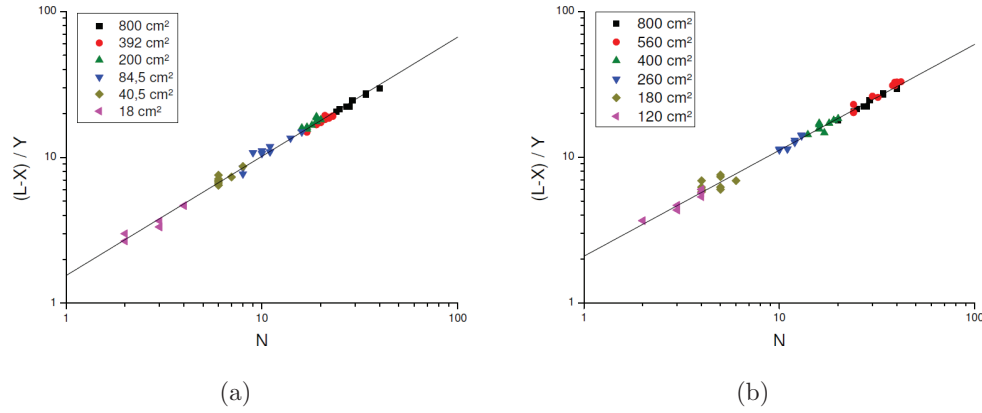


Figura 3.12 Dependência da variável $(L - X)/Y$ com o número de laços N (a) quando a experiência é feita com $B = 2$ e (b) quando a experiência é realizada com cavidades de profundidade $X = 40$ cm.

A figura 3.12 exhibe o alinhamento de todas as medidas que estudamos neste capítulo. A inclinação, uma vez considerados todos pontos simultaneamente, assume um valor mais preciso:

$$\alpha_B = 0,82 \pm 0,01$$

$$\alpha_X = 0,73 \pm 0,01$$

onde o índice subscrito indica o parâmetro que é mantido fixo $\{B, X\}$. Estes dois valores estão dentro dos erros estatísticos do valor anteriormente obtido $\alpha = 0,7 \pm 0,1$. No gráfico (figura 3.12) é interessante notar que as duas retas compartilham a mesma escala nos dois eixos, de forma que podemos juntar os pontos relativos às 11 cavidades em apenas um único gráfico (figura 3.13).

A inclinação média obtida é

$$\alpha = 0,77 \pm 0,01$$

e está dentro do erro estatístico do valor proposto para este expoente (equação 3.12). À medida que as cavidades são mais e mais estreitas, $Y \rightarrow \zeta$, os resultados para $X = 40$ cm se distanciam ligeiramente dos resultados com $B = 2$, por este motivo as duas inclinações α_B e α_X não são iguais. Entretanto, os estudos sobre amassamento de fio em cavidades 2D são mais interessantes no regime de cavidades grandes, e nesta região os pontos

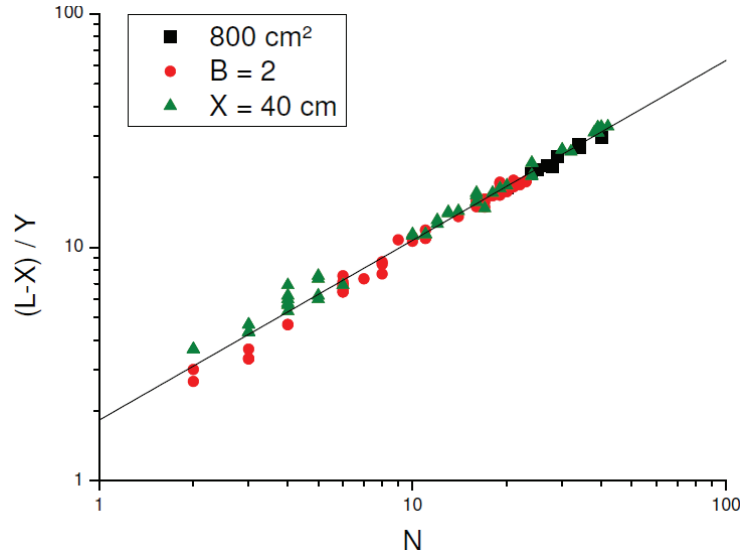


Figura 3.13 Resumo de todos os pontos analisados sob uma mesma lei de potência. O fit linear apresenta inclinação $\alpha = 0,77 \pm 0,01$.

“ $X = 40 \text{ cm}$ ” e “ $B = 2$ ” se confundem (figura 3.13). A constante de proporcionalidade que completa a equação 3.16 tem valor $k = 1,81 \pm 0,08$ calculada com base neste último valor de alfa.

Injetando um fio em uma cavidade bidimensional de área conhecida, podemos estimar com boa precisão o comprimento no empacotamento rígido contando a quantidade de laços que se formaram. No entanto, a equação 3.16 não é capaz de determinar o que acontece quando a profundidade ou a largura da cavidade são alteradas, uma vez que o número de laços deve mudar. Por este motivo, não é correto dizer que $L - X$ não depende de X , por exemplo, uma vez que a dependência pode estar implícita na quantidade total de laços N formados, e tomamos esta variável como independente.

As quantidades L , X e Y correspondem às três medidas de comprimento de maior magnitude do problema. A espessura do fio, ζ , é a unidade de comprimento de menor magnitude e sua importância no problema deve estar implícita na quantidade de laços N . Assim, existem perspectivas de continuação deste trabalho, determinando o papel de ζ e dos demais ingredientes (ingredientes elásticos, auto excludentes e dissipativos associados com o fio) que estão possivelmente envolvidos com a quantidade total de laços formados

no padrão de amassamento.

3.4 MASSA TOTAL E NÚMERO MÉDIO DE LAÇOS

Os trabalhos abordando dimensão fractal [4] para folhas quadradas ($l \times l$) amassadas com as mãos em uma forma (quase) esférica de raio ϕ relacionam a massa da folha ($\sim l^2$) com o tamanho médio $\bar{\phi}$ por uma lei de potência dada pela equação 2.2. Devemos notar que é simples controlar a massa da folha que será amassada, bastando escolher o tamanho da folha que será submetida ao processo de amassamento, mas o raio $\bar{\phi}$ da esfera resultante depende do número defeitos (vintos e dobras) que existem na estrutura geométrica final.

Podemos relacionar, com os nossos resultados experimentais, a massa média de fio injetado no empacotamento rígido com a área da cavidade. Note que o processo de amassamento reportado neste trabalho não é realizado por um empacotamento isotrópico uma vez que a direção dada pelo canal de injeção é privilegiada. Em nossas experiências, o tamanho da cavidade é o parâmetro controlado e o comprimento do fio, que determina a massa da estrutura, depende dos defeitos presentes da geometria resultante. Tiramos uma média entre os valores de L para cada cavidade com razão de aspecto fixa e os mostramos na figura 3.14:

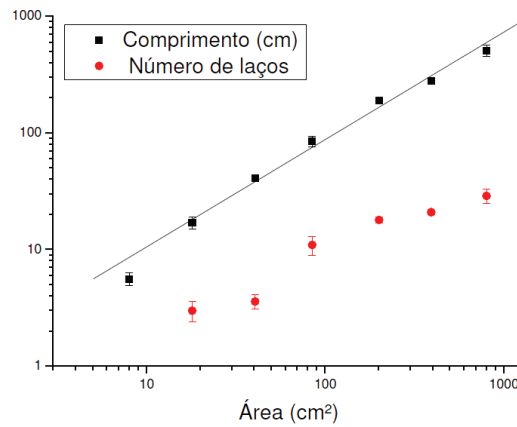


Figura 3.14 Média sobre 10 medidas para L (quadrados) e N (Círculos) para cavidades de razão de aspecto fixa.

A reta que se ajusta aos pontos no gráfico da figura 3.14 corresponde a uma lei

de potência $\bar{L} \sim A^\gamma$ com expoente dado por $\gamma = 0,92 \pm 0,02$. Nesta construção, as dimensões da cavidade serão simbolizadas por R e podem ser escritas em termo da área como $X = \sqrt{2A}$ ou $Y = \sqrt{A/2}$. Este procedimento nos permite escrever a equação 2.2 para fios poliméricos em cavidades retangulares e com ele encontramos um expoente dado por $D = 1,84 \pm 0,04$, que é um resultado que concorda com a dimensão de massa (equação 2.4) encontrada para cavidades circulares[14, 12].

Por razões de completeza, incluímos na figura 3.14 os dados referentes ao número total médio de laços $\bar{N}$ formados na estrutura. A melhor reta que se ajusta aos dados corresponde a uma lei do tipo $\bar{N} \sim A^\delta$ com expoente dado por $\delta = 0,61 \pm 0,05$. A inclusão destes pontos no gráfico nos permite analisar a correlação (positiva) que existe entre o comprimento máximo e o número total de laços. Em geral, um pequeno desvio observado no comportamento de $\bar{L}$ é acompanhado por um desvio semelhante no comportamento de $\bar{N}$. Com os expoentes γ e δ podemos escrever uma lei do tipo $\bar{L} \sim \bar{N}^\xi$, onde $\xi = \gamma/\delta = 1,5 \pm 0,2$.

Na figura 3.15, mostramos os resultados para o comprimento médio de fio injetado e o número médio de laços formados para o conjunto de dados referentes a cavidades com profundidade fixa. Note como o perfil do comportamento de $\bar{L}$ parece acompanhar o perfil de $\bar{N}$ à medida que a área da cavidade aumenta, o que caracteriza uma correlação positiva entre as duas variáveis.

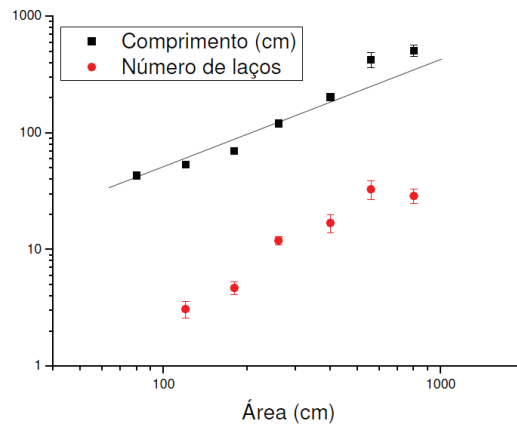


Figura 3.15 Média sobre 10 medidas para L (quadrados) e N (círculos) para cavidades de profundidade fixa.

A reta mostrada na figura se ajusta aos dados e exhibe um comportamento de lei de potência $\bar{L} \sim A^{\gamma'}$ com expoente $\gamma' = 0,92 \pm 0,02$, que é o mesmo encontrado para o conjunto de medidas tomadas com cavidades de razão de aspecto fixa e, por isto, o gráfico da figura 3.15 também nos fornece a mesma dimensão de massa $D = 1,84 \pm 0,04$. Deve-se observar que, conforme discutimos anteriormente, esta figura apresenta um comportamento assintótico à medida que a área da cavidade diminui. Uma vez que a largura da cavidade está diminuindo, este comportamento assintótico deve simbolizar uma transição entre um sistema unidimensional (cavidades estreitíssimas) e um sistema bidimensional (cavidades largas).

O comportamento em escala do número médio de laços, por outro lado, não compartilha o mesmo expoente encontrado anteriormente. Um ajuste dos dados por uma lei de potência $\bar{N} \sim A^{\delta'}$ rende um expoente $\delta' = 1,2 \pm 0,1$ que é o dobro do expoente δ antes obtido. Com isto, a relação entre o número de laços e o comprimento do fio, médios, segue uma lei de escala com expoente $\xi' = \gamma'/\delta' = 0,77 \pm 0,08$ que é essencialmente a metade do expoente ξ do caso anterior.

Para entender a diferença entre os valores de δ e δ' , fazemos a mesma análise apresentada na seção anterior:

$$\bar{N} \sim X^a Y^b = A^{(a+b)/2} B^{(a-b)/2}$$

$$a = 0 \quad e \quad b = 1,2 \pm 0,1$$

que nos fornece $\bar{N} \sim Y^{1,2 \pm 0,1}$, ou seja, o número médio de laços depende apenas da largura da cavidade (no primeiro caso $Y \sim A^{1/2}$ e no segundo $Y \sim A$). Os dois gráficos anteriores (figura 3.14 e figura 3.15) mostram que cavidades de largura $Y = 2 \text{ cm}$ não permitem a formação de laços. Uma vez que existe formação de laços em áreas intermediárias, vemos que a formação de laços não está vinculada diretamente com a área A , mas sim com a largura Y da cavidade. Esta observação está de acordo com a análise apresentada.

Antes de completar esta seção, é interessante acrescentar uma figura com o comportamento médio da variável $L - X$ em relação à área da cavidade, já que esta corresponde a uma variável fundamental na equação 3.16. Na figura 3.16 apresentamos os dados tanto

para o conjunto de medidas tomadas com cavidades de $B = 2$ (figura 3.16a) quanto para o conjunto com $X = 40 \text{ cm}$ (figura 3.16b).

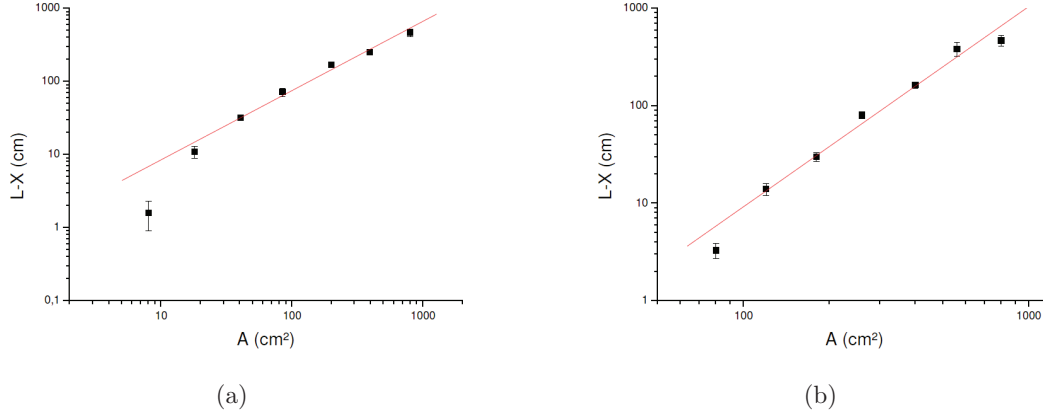


Figura 3.16 Média sobre 10 medidas de $L - X$ para cavidades de (a) razão de aspecto fixa e (b) profundidade fixa.

Ambos os gráficos sugerem leis de potência do tipo $\overline{L - X} \sim A^\gamma$ com $\gamma_B = 0,95 \pm 0,03$ para o conjunto de dados com $B = 2$ e $\gamma_X = 2,05 \pm 0,07$ para os dados com $X = 40 \text{ cm}$. Interessantemente, dentro dos erros estatísticos, $\overline{L - X}$ parece ter o expoente dobrado da mesma maneira que observamos para o número de laços, o que indica que $\overline{L - X}$ deve depender apenas da largura Y , ou seja, podemos escrever $\overline{L - X} \sim Y^{1,98 \pm 0,07}$. Com o objetivo de reproduzir a equação 3.16 com uma equação de médias, suponha que exista um expoente α que satisfaça a equação

$$\frac{\overline{L - X}}{Y} \sim \overline{N}^\alpha$$

ao usar os expoentes obtidos, encontramos $\alpha = 0,8 \pm 0,1$ e este resultado está de acordo com os valores médios obtidos experimentalmente. Deve-se tomar alguns cuidados, pois em geral $\overline{N}^\alpha \neq \overline{N}^\alpha$ para $\alpha \neq 1$.

3.5 MODELOS GEOMÉTRICOS SIMPLES

A determinação de um modelo para a estrutura de amassamento de fio e arame em cavidade 2D pode nos ajudar na previsão de resultados em experiências novas. Com mo-

delos muito simples baseados na geometria, podemos entender o papel de cada elemento da equação 3.16.

3.5.1 O regime $p \simeq 1$

No problema de amassamento de fio em cavidades 2D, podemos levar em conta um regime extremo onde o fio ocuparia toda a área disponível da cavidade (figura 2.5). A fração de empacotamento é máxima e, pela equação 1.2, temos:

$$\zeta L = XY$$

O fio vai e volta sobre caminhos paralelos à largura Y formando X/ζ camadas de fio. Entre cada camada temos um laço, isto é:

$$N = \frac{X}{\zeta} - 1 \Rightarrow X = \zeta(N + 1)$$

Note que a quantidade de laços resume uma relação entre as escalas de comprimento X e ζ . Com a expressão acima podemos escrever:

$$L = (N + 1)Y$$

Ou seja, a proporcionalidade $L \sim Y$ já é mostrada claramente em uma configuração limite como a de $p \rightarrow 1$. Para o caso $p = \text{constante} < 1$, as expressões continuam válidas se fazendo $Y \rightarrow pY$. Isto corresponde à proposta de alguns trabalhos anteriores (capítulo 2) sobre uma fração de empacotamento máxima de valor fixo.

A quantidade de discos (de raio r) que se pode colocar em uma cavidade retangular (X, Y) é dada pela igualdade $\pi N r^2 = pXY$, onde p é a fração de empacotamento da configuração e tem um valor fixo em cada experiência de inserção de discos em cavidades retangulares. Se compararmos os laços presentes nos padrões geométricos dos problemas de amassamento de fio com os discos deste processo de empacotamento, o comprimento de fio máximo injetado é análogo ao perímetro total dos discos. Uma vez que o perímetro dos discos é $P = 2\pi N r$, se pode comparar este resultado com o comprimento total injetado do modelo acima; a conclusão é que os laços podem ser modelados por discos que se

ajustam à largura da cavidade, $r \rightarrow \rho Y$. Entretanto, estes modelos não são capazes de explicar um expoente $\alpha \neq 1$ encontrado experimentalmente.

3.5.2 Espaçamento entre laços

Consideramos, na abordagem anterior, que cada laço i da estrutura geométrica tenha um espaçamento limitado pela espessura do fio ζ (auto exclusão). O fio vai e volta passando pelas bordas da cavidade, mas agora consideramos uma distribuição de espaços $\{b_i\}$ ($b_i > \zeta$) entre os laços com o vínculo de que todos os espaçamentos somados devem corresponder à profundidade da cavidade $\sum_i b_i = X$ (figura 3.17).

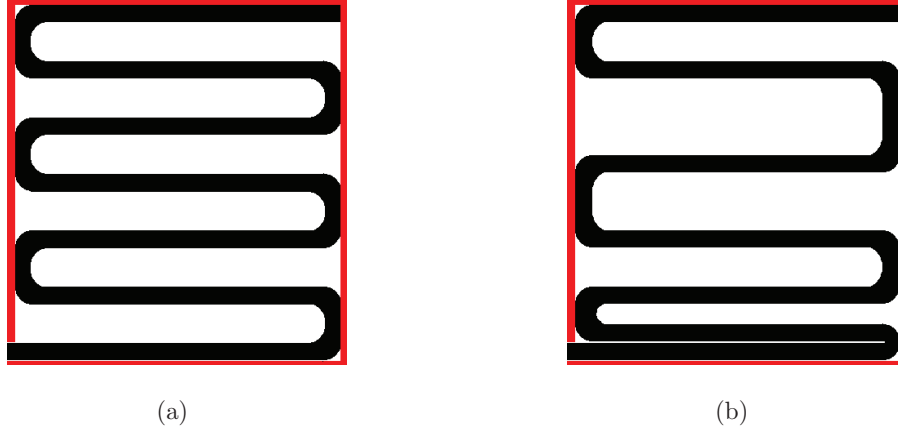


Figura 3.17 Modelos com espaçamentos (a) iguais e (b) variáveis

O laço aqui não é fechado, sendo delimitado pelo fio e pelo eixo central de simetria da cavidade. O perímetro de cada laço é $l_i = Y + b_i$ e o comprimento total de fio injetado conta o perímetro de todos os laços na cavidade:

$$L = \sum_{i=1}^N l_i + Y = (N + 1) Y + X$$

Independente da distribuição $\{b_i\}$ adotada. Desta maneira, vê-se claramente que o fato de os laços englobarem áreas não nulas é capaz de justificar termos que descontar a profundidade X da cavidade para computar leis de potências robustas que incluam o regime não termodinâmico $L \approx X$.

A quantidade de laços é uma grandeza, segundo este modelo, que depende das particularidades da distribuição de espaçamentos $\{b_i\}$ e da profundidade X da cavidade. Para um regime de espaçamento iguais (figura 3.17a), $b_i = b \Rightarrow N = X/b$.

Este modelo, embora não explique o valor $\alpha \neq 1$ experimental, é geral no que diz respeito à distribuição de espaçamentos entre laços, e esclarece que o expoente α não depende disso. Esta independência dá indícios de que os laços devem enxergar diferentes larguras $\{\rho_i Y\}$ que nem sempre correspondem à distância à borda da cavidade.

3.5.3 Distribuição fractal de perímetros

O dobramento de fio só se inicia após a injeção de uma quantidade mínima X do comprimento e depois deste processo inicial, todo o fio injetado deve contribuir para o perímetro total, P , dos laços:

$$L - X = P$$

Dessa maneira, se l_i é o perímetro do laço i , o perímetro total é a soma do perímetro dos N laços. Os laços devem se ajustar ao tamanho da cavidade, $l_i = \rho_i Y$ com alguma distribuição de tamanho $\{\rho_i\}$, daí:

$$P = \left(\sum_{i=1}^N \rho_i \right) Y$$

Supondo, a exemplo das distribuições fractais [2], que o número de laços com perímetro p_i maior que um perímetro de referência p seja:

$$N(p_i > p) = F p^{-\tau} \quad (3.17)$$

buscaremos justificar o expoente $\alpha \neq 1$ que encontramos na equação geral 3.16 com base no expoente τ da distribuição de perímetros². A contagem de laços de perímetros l_i maiores que l é equivalente à contagem de laços com $\rho_i > \rho$:

$$N(\rho_i > \rho) = F \rho^{-\tau}$$

²Na literatura [2], este expoente é apontado como a dimensão fractal do conjunto onde a medida é tomada.

Devemos enxergar, com uma resolução muito baixa ($\rho \approx \rho_1$) apenas os maiores laços, cuja quantidade é da ordem da unidade:

$$F \approx (\rho_1)^\tau$$

Para contar todos os laços devemos escolher um valor baixo de ρ , que nos dá a melhor resolução possível, tal valor ρ_{min} deve estar relacionado com a espessura do fio (em nossos estudos é constante):

$$\rho \rightarrow \rho_{min} \Rightarrow N(\rho_i > \rho) \rightarrow N$$

Daí:

$$N \approx \left(\frac{\rho_1}{\rho_{min}} \right)^\tau \Rightarrow \rho_1 \approx \rho_{min} N^{\frac{1}{\tau}}$$

Uma vez que $P = (\sum_i \rho_i) Y$ e $l_i = \rho_i Y$, temos que:

$$\frac{P}{l_1} = \frac{\sum_i \rho_i}{\rho_1} = \beta$$

onde β tem um valor constante dependente apenas da distribuição (equação 3.17).

$$P = \beta l_1 = \beta \rho_1 Y \sim N^{\frac{1}{\tau}} Y$$

e podemos escrever, finalmente:

$$L - X = k N^\alpha Y$$

que é a equação 3.16 com

$$\alpha = \frac{1}{\tau} \tag{3.18}$$

No presente trabalho, não realizamos nenhum estudo de processamento de imagens para determinar diretamente o valor do expoente τ da distribuição de perímetros (equação 3.17) e conferir os resultados teórico e experimental. No entanto, este modelo explicita a importância desta distribuição no cálculo do comprimento máximo injetado no empacotamento de fio em cavidades 2D. Devemos observar que os valores de α que obtemos nos permite escrever:

$$\alpha = 0,7 \pm 0,1 \Rightarrow \tau = 1,4 \pm 0,2$$

que é um expoente diferente da dimensão fractal obtida para arames e fios confinados em cavidades 2D. Uma expressão como a equação 3.17 sugere que o expoente τ reportado nesta seção corresponde à dimensão fractal D_L do subconjunto de fio que delimita os laços [2]. Devemos observar que o resultado intuitivo $D_L < D$ é interessante, pois nos permite conhecer a contribuição dos laços neste problema.

Este modelo simples baseado em geometria fractal sintetiza todos os resultados experimentais que obtivemos neste capítulo e nos dá perspectivas para novos estudos com processamento de imagens para determinação da equação 3.18 no contexto experimental.

CAPÍTULO 4

FIO POLIMÉRICO EM CAVIDADE COM OBSTÁCULOS MÓVEIS

O estudo do amassamento de um arame em uma cavidade com pinos fixos, conforme abordado no capítulo 2, estimulou-nos a estudar uma situação física ligeiramente diferente, que consiste na injeção de um fio polimérico em uma cavidade bidimensional populada com uma quantidade de discos que podem se movimentar quando entram em contato direto ou indireto com o fio injetado. A cavidade com obstáculos fixos deixa de ter domínio simplesmente conexo e este efeito topológico entra em cena juntamente com a influência da redução gradativa da área disponível. Para cavidades com obstáculos livres, esperamos que este tipo de efeito seja atenuado e o problema possa ser simplificado a relações simples com a área da cavidade, semelhante ao estudo realizado no capítulo anterior.

A injeção de um fio ou arame em cavidades com obstáculos pode corresponder a uma analogia mais realística do empacotamento de polímeros em ambientes naturais, uma vez que outras estruturas competem com a presença e a ocupação da molécula sob estudo. Uma molécula de DNA em cromossomas provavelmente se ajusta usualmente à presença de outras moléculas bem como conjuntos de proteínas chamadas histonas.

4.1 DETALHES EXPERIMENTAIS

Em nosso estudo dispomos de uma cavidade de área interna $20 \times 40 \text{ cm}^2$ na qual são acrescentados n discos de diâmetro $\phi = 16 \text{ mm}$ e cuja altura, 4 mm , garante aos mesmos livre movimento quando entram em contato com o fio e não permite superposição entre os elementos. Uma vez mais, as medidas reportadas no capítulo 3 para cavidades de área

800 cm^2 (figura 3.2) serão úteis para representar cavidades sem discos ($n = 0$).

Pretendendo fazer um estudo com duas décadas de variação da área, encontramos $A = 8\text{ cm}^2$ como a menor área, o que corresponde a cobrir a cavidade com a área de 394 discos e, considerando a fração de empacotamento aleatório de discos $p \approx 0,84$, estimamos que a maior quantidade possível de discos que nosso estudo requer é $n = 331$. Interpolamos valores à vontade, o que nos rendeu as seguintes quantidades:

$$n = \{19, 38, 57, 76, 95, 114, 171, 214, 267, 283, 299, 318, 327, 331\}$$

Conforme descrevemos no capítulo anterior, usamos a mesma amostra de fio em toda a experiência. Dez medidas equivalentes para cada quantidade de discos foram realizadas. Cada medida consiste de um valor para o número de laços, uma fotografia representativa e um comprimento máximo de fio injetado na cavidade. Para que o fio entre em contato direta ou indiretamente com todos os discos, a cavidade foi chacoalhada, mas de maneira a evitar deixar os obstáculos em contato com a borda da cavidade antes da injeção de fio. À medida que é injetado, o fio guia os discos a deslizar pela cavidade e na configuração final estes obstáculos livres podem ser encontrados em contato com as bordas.

Na figura 4.1, mostramos fotos representativas de configurações típicas para cavidades com $n = \{19, 38, 57, 76, 95, 114\}$. Escolhemos valores que obedecem uma progressão aritmética para um estudo mais cauteloso desta região de poucos discos na cavidade.

Os padrões geométricos não parecem muito diferentes do que obtemos sem a presença de obstáculos (figura 3.2), mas sofrem alterações gradativas com o aumento do número de obstáculos na cavidade. De modo geral, os discos são empurrados para a borda da cavidade e o fio dobra na área central disponível, como se a presença de discos correspondesse, de alguma maneira, a um estreitamento irregular da cavidade. Interessantemente, a figura 4.1 mostra que os dois primeiros laços (localizados à esquerda, na figura) podem ser inibidos de fechar porque certa quantidade de discos são atraídos para sua extremidade. Na figura 4.1f, podemos ver que à medida que a quantidade de discos se torna razoavelmente alta, o fio pode não alcançar a borda profunda da cavidade, mas existem figuras com $n = 114$, mesma quantidade de discos da figura 4.1f, em que o fio toca a aresta contrária ao canal de injeção. Notamos também que, à medida que nos afastamos



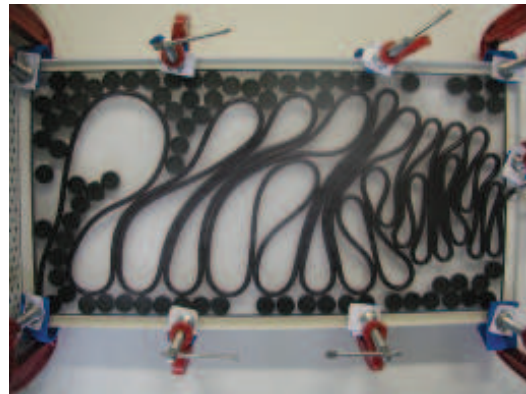
(a) 19 discos



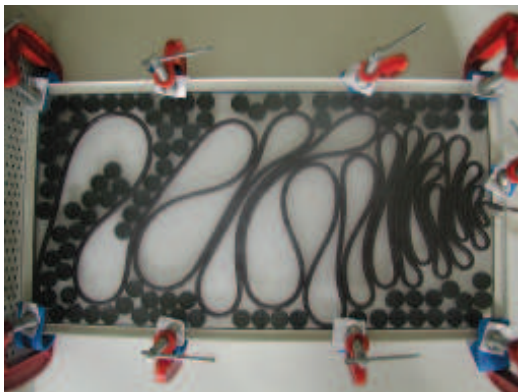
(b) 38 discos



(c) 57 discos



(d) 76 discos



(e) 95 discos



(f) 114 discos

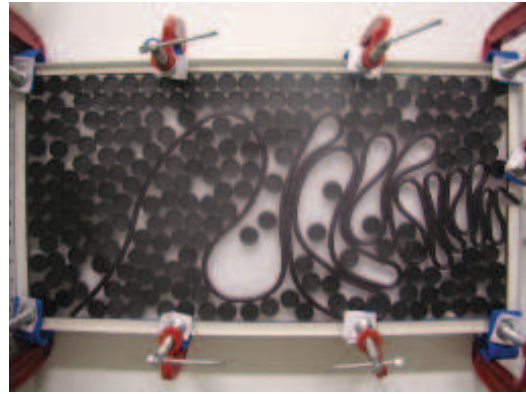
Figura 4.1 Fio em cavidades com $n \in [19, 114]$ discos móveis.

do canal de injeção a massa de fio injetado se difunde na cavidade de maneira que a maior quantidade de massa de fio é localizada próxima ao canal de injeção. Para os discos o efeito é contrário: a maior quantidade de discos fica localizada na extremidade profunda da cavidade, não ocupada pelo fio, o que sugere que o fio “molda” uma cavidade enquanto desloca os obstáculos.

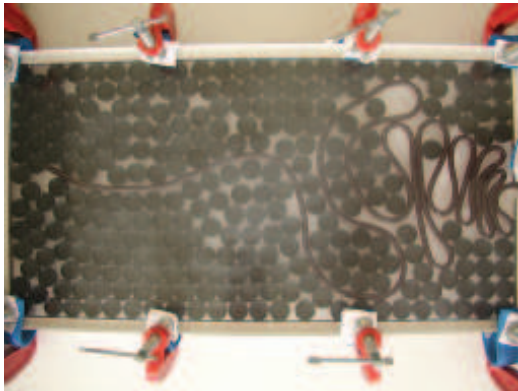
Na figura 4.2, configurações de fios amassados em cavidades com $n = \{171, 214, 267, 283\}$ são mostradas. Estes valores foram escolhidos por corresponderem a um conjunto de pontos igualmente espaçados no gráfico logarítmo e situados em uma região intermediária no domínio estudado de valores de n .



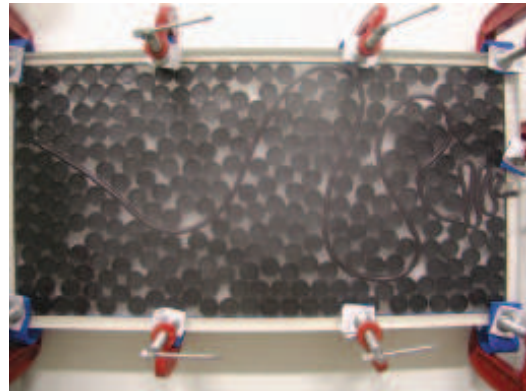
(a) 171 discos



(b) 214 discos



(c) 267 discos



(d) 283 discos

Figura 4.2 Fio em cavidades com $n \in [171, 283]$ discos móveis.

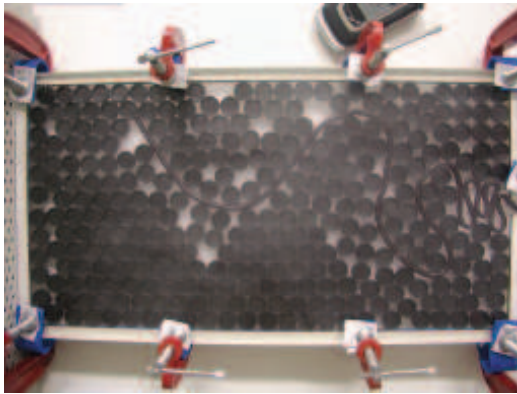
Dos padrões configuracionais apresentados na figura 4.2 podemos identificar clara-

mente uma mudança de regime no processo de amassamento. Para cavidades com $n = 171$ discos (figura 4.2a) o fio desloca os obstáculos para o fundo e a borda da cavidade, se localizando basicamente na área que o mesmo desenha para si. Os laços, em geral, obedecem ao fenômeno observado na figura 4.1 e discutido em parágrafos anteriores. Para cavidades com $n = 214$ discos (figura 4.2b), podemos observar que a grande concentração de obstáculos contamina outros laços da distribuição, de maneira que maior quantidade de laços interagem com os discos da cavidade. À medida que o número de obstáculos na cavidade aumenta, a formação de laços é mais e mais inibida (figura 4.2c) e os discos passam a reger o posicionamento do fio injetado. Para cavidades com $n = 283$ discos (figura 4.2d), podemos ver que a formação de muitos laços é reprimida e as alças reminiscentes ficam localizadas próximas ao canal de injeção, onde o fio ainda pode reger seu posicionamento. Desta maneira, observamos uma mudança entre um empacotamento regido pela injeção do fio na cavidade (figura 4.2a e 4.2b) e um empacotamento regido basicamente pelo espaço disponível deixado pelos discos (figura 4.2c e 4.2d).

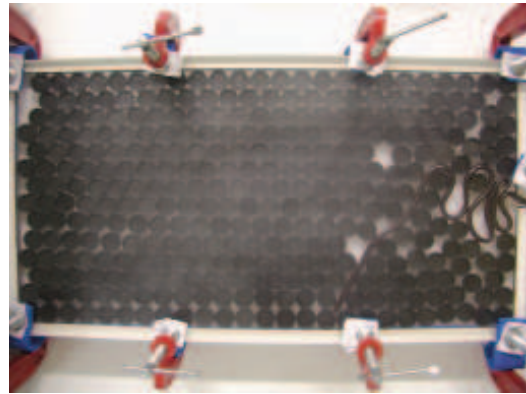
As configurações de fios amassados em cavidades com $n = \{299, 318, 327, 331\}$ são mostradas na figura 4.3. A escolha destes valores está relacionada à área total disponível para o fio que, levada em conta uma fração de empacotamento aleatória do conjunto de discos, corresponde ao conjunto de menores valores para a área no capítulo anterior $A = \{84,5 \text{ cm}^2; 40,5 \text{ cm}^2; 18 \text{ cm}^2; 8 \text{ cm}^2\}$.

Todas as fotografias mostradas na figura 4.3 compartilham alguns aspectos. O fio injetado não mais interage com a profundidade da cavidade e, além disto, a distância horizontal máxima ao canal de injeção que o fio consegue alcançar recua à medida que mais obstáculos são colocados na cavidade.

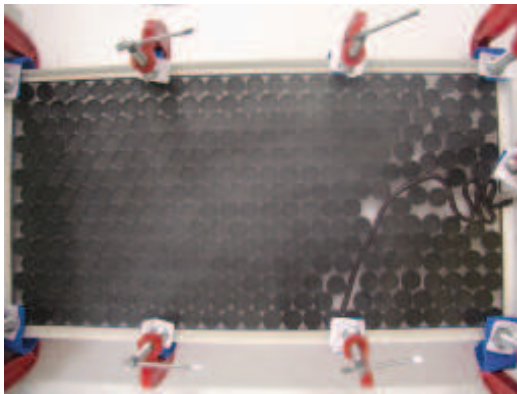
As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam fotos que representam as configurações gerais encontradas para fios amassados em cavidades com n discos móveis. Cada figura representa 9 outras fotografias tiradas em medidas equivalentes e que obedecem toda a discussão que apresentamos nos parágrafos anteriores. A seleção das fotografias mostradas foi definida pela sua qualidade e nitidez. Portanto, as quantidades apresentadas nas figuras, por exemplo a quantidade de laços, não correspondem aos valores médios encontrados para



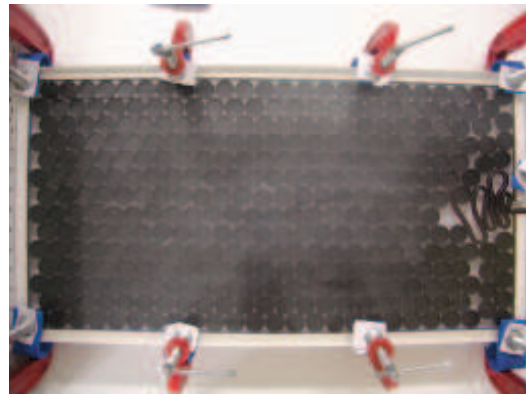
(a) 299 discos



(b) 318 discos



(c) 327 discos



(d) 331 discos

Figura 4.3 Fio em cavidades com $n \in [299, 331]$ discos móveis.

aquelas cavidades.

A mesma peça de fio é utilizada em toda a prática experimental. Com o objetivo de ilustrar graficamente que a vez em que a medida é tomada não muda a qualidade dos resultados, isto é, não desgasta o fio injetado na cavidade, apresentamos na figura 4.4 o comprimento máximo de fio injetado em função da vez em que a medida é tomada para as 14 quantidades de obstáculos mostradas nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

As cavidades com menor número de discos são as cavidades que disponibilizam uma área maior para o empacotamento de fio; elas apresentam, como podemos ver da figura 4.4, maior flutuação estatística, mas nenhuma relaxação óbvia no comprimento máximo injetado foi detectada.

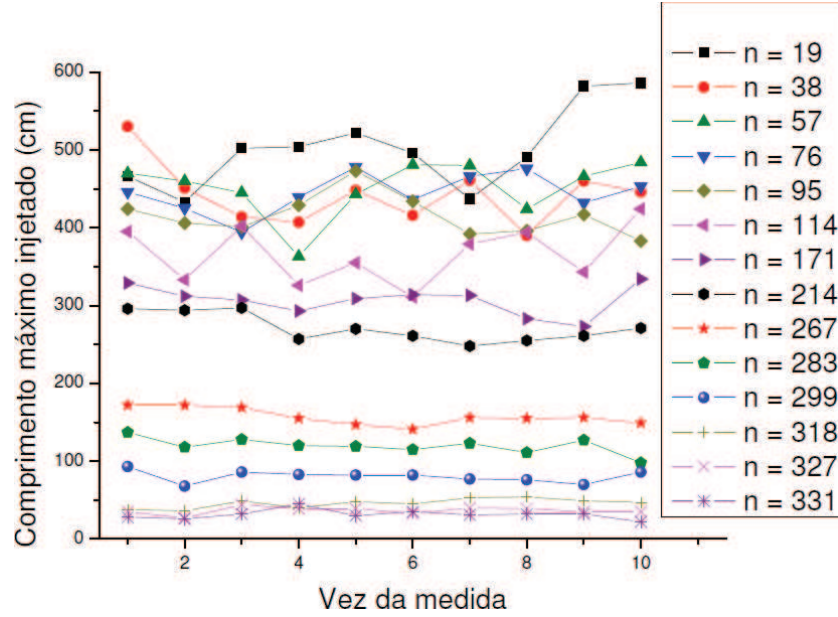


Figura 4.4 Evolução, com a vez da medida, do comprimento máximo injetado para as 14 configurações da experiência de cavidades com obstáculos móveis.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Seguindo a idéia apresentada no capítulo anterior, sugerimos que o comprimento máximo L injetado em uma cavidade de área A , ou que contenha n obstáculos móveis, depende do comportamento do número total N de laços que se formam na estrutura final. Na figura 4.5 exibimos todas as medidas, sem fazer médias estatísticas, para as 14 cavidades com obstáculos móveis apresentadas neste capítulo.

Assim como os resultados obtidos para cavidades livres de discos, o comportamento do comprimento máximo de fio injetado sugere uma lei de potência em relação à quantidade de laços da estrutura final: $L_n = C(n)N^{\alpha(n)}$. Para cavidades com muitos discos, os desvios dessa lei são bem visíveis na figura 4.5, enquanto que para um número menor de discos o comportamento como lei de potência das curvas é mais óbvio.

Na tabela 4.1, mostramos cada expoente $\alpha(n)$ e $\log C(n)$ obtidos ao usar o programa OringPro 7.5. Os valores de α para os oito primeiros valores de n se assemelham com os resultados que exibimos para α no capítulo anterior. Os seis últimos valores, entretanto,

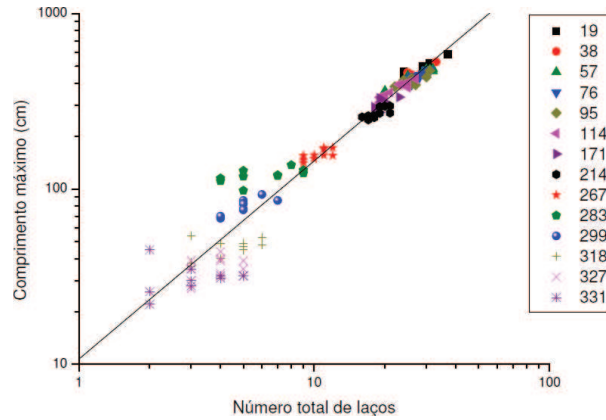


Figura 4.5 Comprimento máximo injetado em função da quantidade total de laços da estrutura final para cavidade de 800 cm^2 com diferentes quantidades n de discos (mostrada na legenda à direita). O ajuste linear mostrado tem inclinação $1,13 \pm 0,02$.

sugerem que o comprimento máximo injetado tende a depender da quantidade de laços da estrutura final com expoente cada vez menor. Quando o fio é inserido em uma cavidade com alta concentração de discos a formação de laços é reprimida e, por isto, boa parte do comprimento de fio injetado não é bem representada pela contagem do número de laços (estruturas bidimensionais fechadas), embora o fio continue a dobrar na área disponível.

n	α	$\log C$	n	α	$\log C$
19	$0,65 \pm 0,07$	$1,7 \pm 0,1$	214	$0,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
38	$0,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	267	$0,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
57	$0,57 \pm 0,06$	$1,82 \pm 0,09$	283	$0,17 \pm 0,08$	$1,94 \pm 0,06$
76	$0,6 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	299	$0,5 \pm 0,1$	$1,57 \pm 0,08$
95	$0,4 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	318	$0,2 \pm 0,1$	$1,50 \pm 0,09$
114	$0,77 \pm 0,09$	$1,5 \pm 0,1$	327	$0,2 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$
171	$0,6 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,3$	331	$0,1 \pm 0,1$	$1,44 \pm 0,09$

Tabela 4.1 Valores obtidos com o programa OriginPro 7.5 do expoente α e do coeficiente $\log C$ para as 14 cavidades estudadas

Observando a tabela 4.1, propomos uma lei de potência, entre L e N , com expoente

constante dado pela média entre os oito primeiros valores apresentados: $\alpha = 0,60 \pm 0,08$. O valor que obtivemos está dentro dos erros estatísticos dos valores de α encontrados para cavidades livres de obstáculos, um indício de que o expoente é robusto independente da área, da forma da cavidade e da presença de obstáculos para baixas concentrações.

A inclinação do ajuste linear de todos os pontos, que pode ser visualizado na figura 4.5 pela reta contínua $(1,13 \pm 0,02)$ esclarece, quando comparado com os valores da tabela 4.1, que as medidas para as 14 cavidades não estão alinhadas em uma mesma tendência como parece sugerir o gráfico da figura 4.5. Com o objetivo de entender a dependência com o número de discos na cavidade, mostramos na figura 4.6 como o coeficiente, $C = L/N^{0,6}$, mediado sobre as dez medidas, se comporta com o aumento do número de discos. A cavidade de 800 cm^2 permite uma quantidade máxima de $n_c = 334$ discos de área $A_{disco} = 2,0106 \text{ cm}^2$ (cada) em um empacotamento aleatório, isto é, $p \approx 0,84$. Para exibir como o comprimento máximo de fio injetado se comporta com a diminuição da área disponível na cavidade, mostramos também, na figura 4.6b, um gráfico de C contra a variável $n_c - n$, que representa a área disponível.

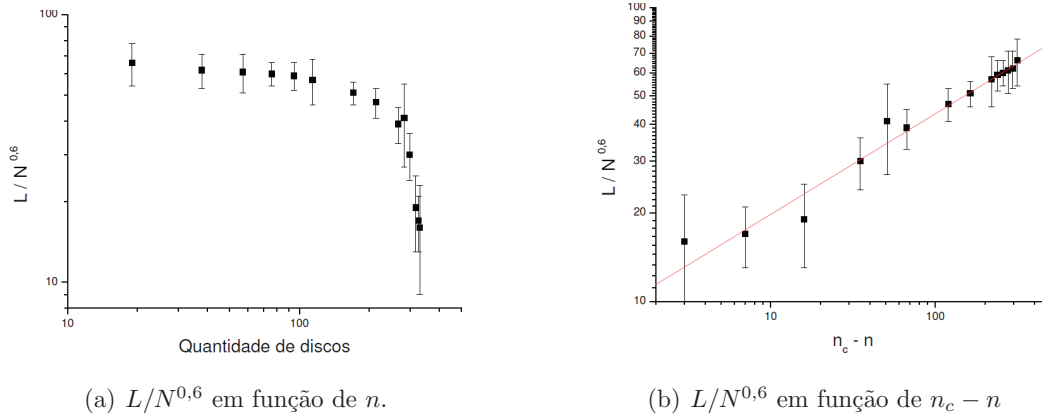


Figura 4.6 Coeficiente $C = L/N^{0,6}$ para cavidades com n discos livres.

A figura 4.6a mostra claramente que para os oito primeiros pontos, a quantidade L/N^α não sofre uma queda significativa, o que pode ser entendido lembrando que os discos são empurrados para pontos estratégicos da cavidade. Para valores maiores de n , vemos uma queda íngreme indicando que a grande quantidade de obstáculos na cavidade

passa a reger a maneira de como o fio deve se dispor, esta grande quantidade limita o fio a uma pequena área da cavidade. Este efeito pode ser visualizado, na figura 4.6a, a partir de $n = 283$.

O expoente encontrado para a reta que melhor se ajusta aos pontos experimentais do gráfico na figura 4.6b foi $\beta = 0,34 \pm 0,05$. Note que a curva parece apresentar um comportamento assintótico para grandes quantidades de discos, assim como foi encontrado para os resultados do capítulo 3 sem levar em consideração a profundidade X da cavidade.

Com o objetivo de reunir a informação que obtivemos até agora para empacotamento de fio em cavidades com discos livres, podemos escrever uma expressão do tipo $L = \lambda N^\alpha A^\beta$. Nesta última expressão a área disponível é dada por $A \sim (n_c - n)$ com $n_c = 334$. Os expoentes encontrados para cavidades com obstáculos livres foram $\alpha = 0,60 \pm 0,08$ e $\beta = 0,34 \pm 0,05$, sendo que o primeiro expoente assume um valor conhecido e o segundo um valor mais baixo do que o expoente $\beta \approx 0,5$ encontrado para cavidades sem obstáculos.

Para estruturar uma análise dentro do contexto do capítulo anterior, vamos considerar que a quantidade mínima de fio que deve ser inserida na cavidade corresponde à profundidade $X = 40 \text{ cm}$. Na figura 4.7 exibimos as mesmas medidas apresentadas anteriormente (na figura 4.5), apenas agora corrigidas pelo valor inicial $L(N = 0) = X$.

Cada conjunto de dados referentes a uma determinada quantidade n de obstáculos se agrupa sugerindo uma lei de potência $L - X = C(n)N^{\alpha(n)}$. No entanto, o comprimento total de fio injetado na cavidade com as três maiores quantidades de discos, $n = \{318, 327, 331\}$, foi menor que a distância até a borda profunda da cavidade $L < X$ e estes dados não participam do gráfico logarítmico da figura 4.7. A tabela 4.2 apresenta os valores do expoente α e de $\log C$ obtidos a partir do programa OriginPro 7.5.

Os valores de α apresentados para as nove primeiros valores de n sofreram, em geral, um ligeiro aumento que uniformizou um pouco mais o conjunto obtido, sem distanciá-los dos valores conhecidos. Um valor médio entre os nove primeiros valores apresentados na tabela 4.2 foi encontrado, dado por $\alpha = 0,67 \pm 0,08$. Note que a inclusão de mais um

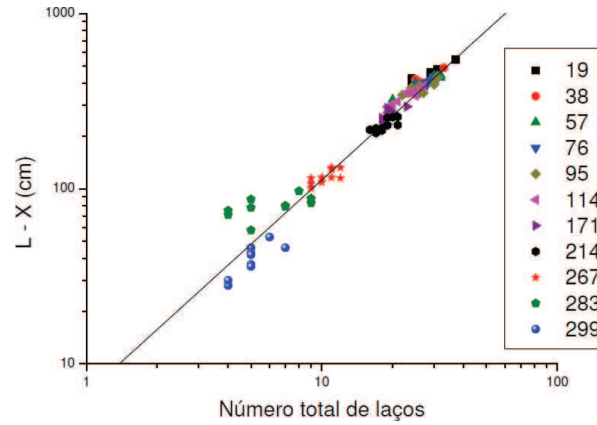


Figura 4.7 Comportamento da variável $L - X$ em função de N para cavidade de 800 cm^2 com diferentes quantidades n (mostrada na legenda à direita) de discos. O ajuste linear mostrado tem inclinação $1,22 \pm 0,02$.

n	α	$\log C$	n	α	$\log C$
19	$0,70 \pm 0,08$	$1,6 \pm 0,1$	214	$0,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
38	$0,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$	267	$0,6 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
57	$0,64 \pm 0,07$	$1,7 \pm 0,1$	283	$0,3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
76	$0,7 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	299	$1,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$
95	$0,5 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	318	—	—
114	$0,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	327	—	—
171	$0,7 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,4$	331	—	—

Tabela 4.2 Valores obtidos com o programa OriginPro 7.5 do expoente α e do coeficiente $\log C$ levando em conta a profundidade X da cavidade.

conjunto de medidas nesta análise (referente à cavidade com $n = 267$ discos) já caracteriza um ganho para a hipótese de universalidade do expoente α sobre a abordagem que não inclui a profundidade da cavidade.

A reta de melhor ajuste a todos os dados, na figura 4.7, tem uma inclinação ($1,22 \pm 0,02$) maior que os valores do expoente α exibidos na tabela 4.2, indicando que também aqui, nesta etapa da análise, os dados não se alinham em uma tendência universal. Seguindo o mesmo protocolo de antes, calculamos um coeficiente $C = (L - X)/N^\alpha$, mediado

entre as 10 medidas com valor fixo de n , e mostramos sua dependência com a quantidade de discos e com a área disponível da cavidade em gráficos logarítmicos.

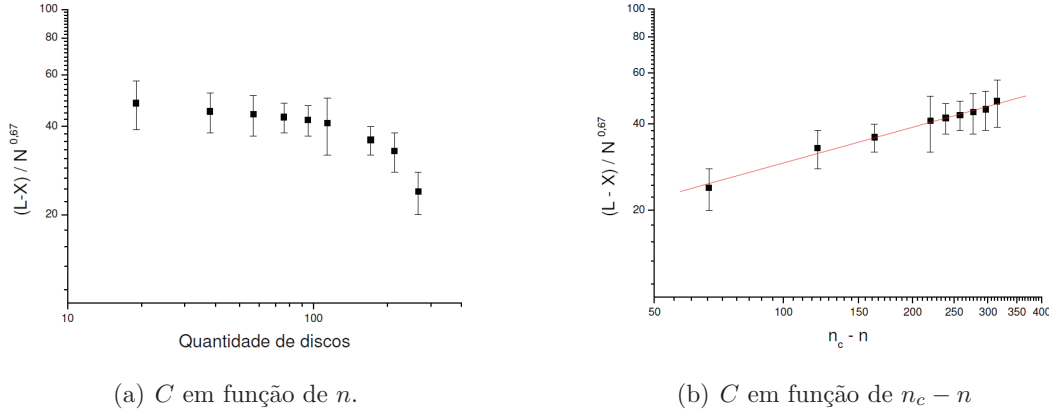


Figura 4.8 Coeficiente $C = (L - X)/N^{0,67}$ para cavidades com n discos livres.

Como podemos ver claramente, os gráficos da figura 4.8 perderam os pontos de maior quantidade de discos. Com a alta concentração de obstáculos na cavidade, o fio tende a dobrar antes de alcançar a extremidade da cavidade, isto é, $L(N = 0) < X$, e estes pontos não podem ser mostrados na figura 4.8.

O comportamento geral das curvas mostradas na figura 4.8 é muito similar ao comportamento dos gráficos da figura 4.6, o que indica que a maioria dos pontos compartilham de um comprimento máximo de fio injetado muito maior que o comprimento mínimo $L \gg X$. O ponto experimental com $n = 267$ tem comprimento máximo médio $\bar{L} = (157 \pm 8) \text{ cm}$ e se mostra sensível à consideração da profundidade da cavidade, como já discutimos.

A reta que melhor se ajusta aos pontos na figura 4.8b tem inclinação $\beta = 0,4 \pm 0,1$ e é notável que este resultado já inclui, no erro estatístico, o valor obtido deste expoente para cavidades sem obstáculos. A forma de computar a área disponível da cavidade, aqui $A \sim n_c - n$ leva em conta uma fração para o empacotamento de discos que é uma quantidade local que varia no problema. Esperamos que o valor $\beta \rightarrow 0,5$ à medida que $n \rightarrow n_c$, mas infelizmente os melhores pontos para visualizar este efeito não podem ser considerados nesta análise. Isto implica que não somos capazes de verificar se a assíntota sugerida pela figura 4.6b para $n \rightarrow n_c$ é realmente corrigida na figura 4.8b.

Podemos abordar os gráficos que envolvem o espaço da cavidade (figuras 4.6b e 4.8b) por uma área disponível dada por $A = A_{cavidade} - A_{discos}$. Esta abordagem não considera nenhuma fração de empacotamento de círculos; este procedimento deve fornecer melhores resultados na região de baixa concentração de obstáculos que podemos analisar. Na figura 4.9 mostramos dois gráficos: o primeiro não considera a profundidade X da cavidade e o segundo sim.

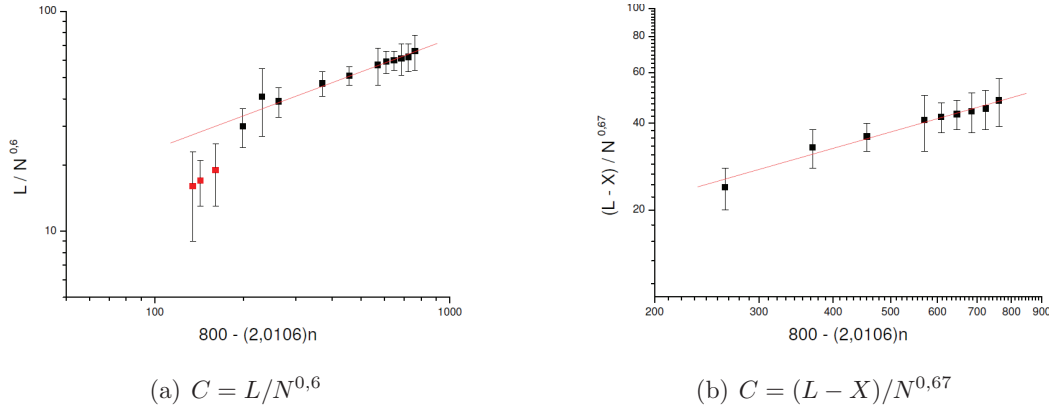


Figura 4.9 Relação entre o coeficiente C e a área da cavidade

No primeiro gráfico (figura 4.9a), a reta apresentada se ajusta aos onze dados com menor quantidade de discos ($n \in [19, 299]$) e tem inclinação $\beta_1 = 0,5 \pm 0,1$. Os três pontos mais baixos no gráfico desta figura pertencem a um regime basicamente regido pelos discos, onde a fração de empacotamento deve ser computada. No segundo gráfico (figura 4.9b), a reta se ajusta aos pontos experimentais ($n \in [19, 267]$) cuja análise se mostra válida, a inclinação obtida é $\beta_2 = 0,6 \pm 0,2$. Comparando os dois gráficos da figura 4.9 entre si, vemos que não há mudança significativa entre as curvas.

Reunindo os resultados obtidos, escrevemos uma lei de potência geral $L - X = \lambda N^\alpha A^\beta$ com expoentes $\alpha = 0,67 \pm 0,08$ e $\beta = 0,5 \pm 0,2$. Este último expoente corresponde à média entre os dois expoentes ($\beta = 0,4 \pm 0,1$ para $A \sim n_c - n$ e $\beta = 0,6 \pm 0,2$ para $A = 800 - (2,0106)n$) obtidos pelas duas diferentes análises de área apresentadas.

Se o expoente assume o mesmo valor encontrado para cavidades sem obstáculos, $\beta \approx 0,5$, concluímos que a única contribuição da inserção de obstáculos móveis no problema é uma redução da área disponível para dobra do fio injetado. Os discos ficam na

borda da cavidade dando um efeito de estreitamento, isto é, $A^{0,5 \pm 0,2} \rightarrow Y^{1,0 \pm 0,4}$, e obtemos novamente uma expressão na forma da equação 3.16 para cavidades com obstáculos móveis.

$$L - X = kN^\alpha Y,$$

onde $Y = Y(n)$ é uma largura “efetiva” da cavidade, uma vez que a largura interna da cavidade, $Y = 20 \text{ cm}$, não muda durante as experiências. Note que a experiência também sugere que exista uma profundidade “efetiva” $X = X(n)$ que deve ser computada em uma análise ainda mais precisa e que inclua também as medidas obtidas para cavidade com alta concentração de discos.

Na figura 4.10 mostramos como a variável $(L - X)/A^{0,5}$ se comporta em relação ao aumento do número total de laços na estrutura. Quando consideramos $A \sim n_c - n$ (figura 4.10a), obtemos uma reta que se ajusta aos dados com inclinação $\alpha = 0,57 \pm 0,02$. Quando consideramos $A = 800 - 2,01n$ (figura 4.10b), obtemos uma reta com inclinação $\alpha = 0,76 \pm 0,02$.

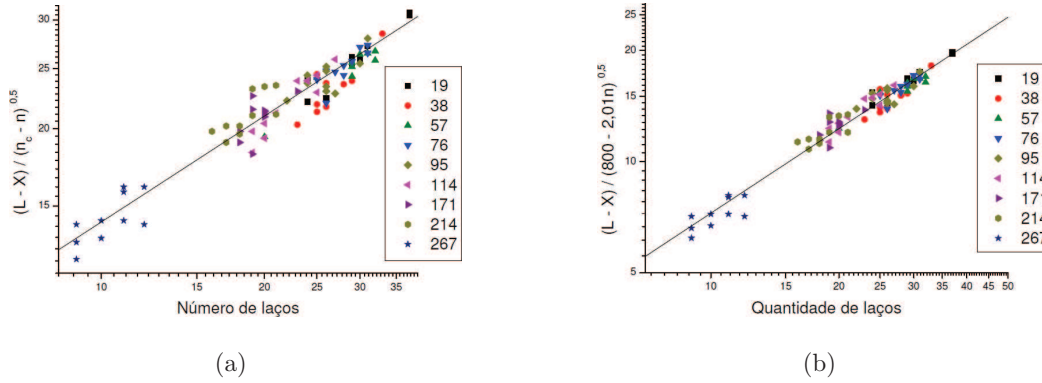


Figura 4.10 Variável $(L - X)/A^{0,5}$ em função de N para (a) $A \sim n_c - n$ e (b) $A = 800 - 2,01n$.

Os ajustes ainda não alinham os pontos experimentais perfeitamente, uma vez que os expoentes obtidos desviam ligeiramente dos valores mostrados na tabela 4.2, mas acreditamos que este fato se dê por usarmos expressões extremas na determinação da área disponível da cavidade (ou todos os pontos são corrigidos com uma fração de empacotamento aleatória, ou nenhum dos pontos são corrigidos).

Devemos chamar atenção sobre a vantagem de usar uma expressão mais direta para a área disponível na cavidade, isto é, $A(n) = 800 - 2,01n$. Primeiramente, a grande maioria dos dados experimentais que temos considerado se localiza numa região em que os discos não se agrupam demasiadamente para que tenhamos que levar em conta a área entre eles (isto é, não precisamos corrigir a área por nenhuma fração de empacotamento). Segundo, o expoente obtido na figura 4.10b está em boa (e melhor) concordância com os valores de α que estamos obtendo tanto para cavidades com discos móveis (tabela 4.2) quanto para cavidades sem obstáculos (equação 3.12). Motivados por estas constatações, a partir deste ponto do trabalho usaremos a expressão para a área disponível da cavidade que não leva em consideração a fração de empacotamento aleatório de discos.

4.3 MASSA TOTAL E NÚMERO MÉDIO DE LAÇOS

Para cada conjunto de 10 medidas equivalentes com um determinado número n de obstáculos dentro da cavidade, obtemos um valor médio para o comprimento máximo injetado $\bar{L}$, para a quantidade total de laços $\bar{N}$ na estrutura geométrica final, além do expoente $\alpha(n)$ e do coeficiente $\log C(n)$ que são quantidades já discutidas na seção anterior.

Na figura 4.11, mostramos a evolução do comprimento e do número de laços médios com a área disponível na cavidade. O objetivo de juntar as duas quantidades no mesmo gráfico é perceber a correlação que existe entre eles, o que enfatiza uma proposta do tipo $L = L(N, n)$.

A massa total de fio injetado é proporcional ao comprimento máximo de fio injetado ($M \sim L$) e a área da cavidade é escrita em termos das arestas R como ($A \sim R^2$). Com estes ingredientes podemos escrever uma relação massa-tamanho para fios injetados em cavidades com obstáculos móveis na forma da equação 2.2. A reta que se ajusta aos dados referentes a um valor alto de área disponível na figura 4.11 corresponde a uma lei de potência $\bar{L} = \lambda A^\gamma$ com $\lambda = 10^{0,2 \pm 0,2}$ e $\gamma = 0,87 \pm 0,09$. Este resultado nos fornece uma dimensão de massa $D = 1,74 \pm 0,18$ situada dentro dos erros estatísticos do mesmo expoente encontrado para cavidades sem obstáculos.

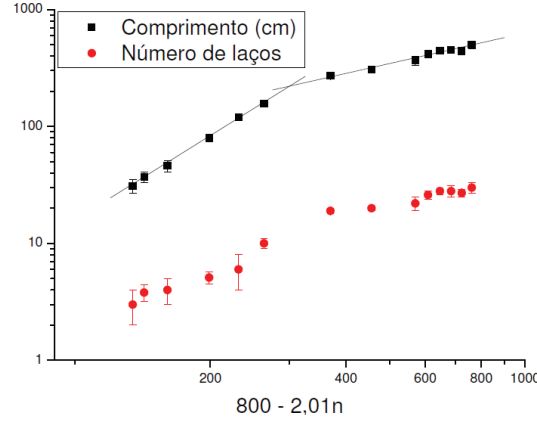


Figura 4.11 Comprimento máximo de fio injetado (quadrados) e número médio de laços (círculos) em função da área disponível da cavidade.

Na figura 4.11 mostramos um outro ajuste linear referente a valores menores da área e que corresponde a uma lei de potência $\bar{L} = \lambda A^\gamma$ com $\lambda = 10^{-3,7 \pm 0,3}$ e $\gamma = 2,4 \pm 0,1$. Combinando os dois resultados dos ajustes, estimamos que as retas mostradas na figura se cruzam em $A \approx 354 \text{ cm}^2$, o que corresponde a $n \approx 222$ discos. Com estes resultados, podemos afirmar que o expoente diminuiu em 64% o seu valor depois que a área subiu para $A > 354 \text{ cm}^2$.

Ainda na figura 4.11, mostramos o comportamento do número médio de laços formados na geometria final do processo de amassamento (em círculos). Fizemos um ajuste linear (não mostrado) que corresponde a uma lei de potência do tipo $\bar{N} \sim A^\delta$ para os valores referentes a $A > 354 \text{ cm}^2$ e encontramos $\delta = 0,6 \pm 0,1$, que também é encontrado (com melhor precisão) para fio empacotado em cavidades sem obstáculos. Para $A < 354 \text{ cm}^2$, o expoente do melhor ajuste linear encontrado foi $\delta = 1,7 \pm 0,3$ que nos indica que o expoente sofre uma redução em 65% de seu valor quando sobe para $A > 354 \text{ cm}^2$. O fato de obtermos estatisticamente uma mesma porcentagem para o desvio que os expoentes γ e δ sofrem em $A \approx 354 \text{ cm}^2$ é um indício ainda melhor de que as duas variáveis estão diretamente correlacionadas e que uma expressão de dois parâmetros independentes, como a equação 3.16, é necessária.

Na figura 4.12a mostramos os mesmos dados apresentados na figura 2.9, mas

nesta oportunidade adicionamos o número total de laços ao gráfico. Na figura 4.12b, mostramos um gráfico equivalente para fio polimérico injetado em cavidade com obstáculos livres. Podemos perceber que o perfil do comportamento do comprimento máximo de fio injetado sempre acompanha o perfil do comportamento do número de laços da geometria final.

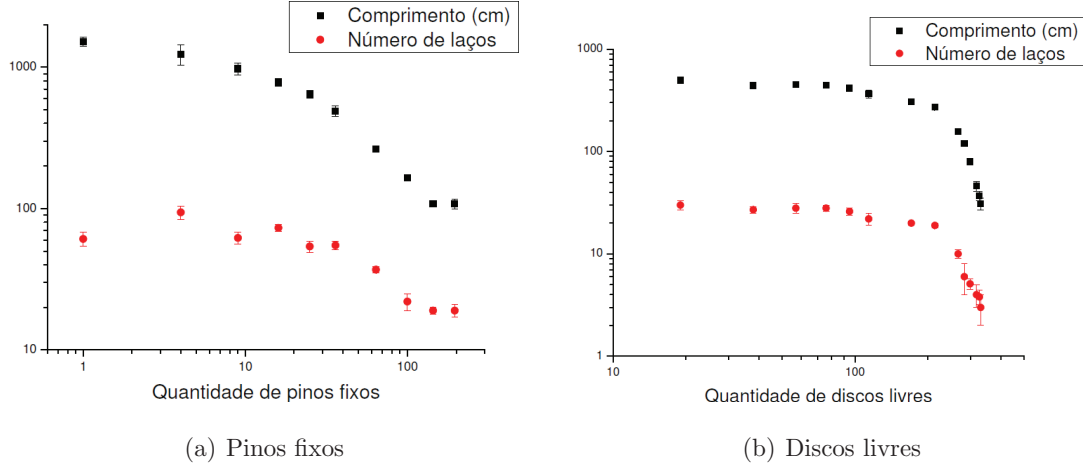


Figura 4.12 Comprimento (quadrado) e número de laços (círculos) para cavidades com obstáculos em função da quantidade de obstáculos.

Existem, entre os dois gráficos mostrados na figura 4.12, algumas diferenças visuais de fácil observação. A primeira que podemos citar é que apenas em arames amassados em cavidades com obstáculos fixos existe um valor de $n = n_{limite} = 100$ a partir do qual o comprimento do arame injetado fica insensível ao aumento de obstáculos na cavidade (regime colunar), como é mostrado na figura 4.13. Outra observação, um pouco mais sutil, diz respeito à inclinação do gráfico para $n \rightarrow 0$. Para cavidades com discos móveis a inclinação para valores baixos de n é praticamente nula, enquanto que para cavidades com pinos fixos uma leve inclinação é observada. De fato, se usarmos nossos resultados, podemos escrever:

$$\frac{L}{N^\alpha} \sim (800 - 2,01n)^{\frac{1}{2}} \xrightarrow{n \rightarrow 0} 20\sqrt{2} \left(1 - \frac{n}{800}\right)$$

que é essencialmente constante uma vez que $n \ll 800$. Com arame em cavidade com obstáculos fixos dispostos em rede quadrada, para os menores valores possíveis de n

($n = 1, 4, 9, 16$) já se obtém uma inclinação de $-\beta = -0,23 \pm 0,03$ (equação 2.7). Assim, se observa uma queda muito mais brusca das quantidades mensuradas (comprimento máximo de fio injetado e número total de laços) para cavidades com domínios proibidos do que para cavidades com obstáculos de livre movimentação.



Figura 4.13 Dependendo da concentração de obstáculos, o posicionamento do fio é restrito a uma pequena faixa. Na figura, $n = 144$ e $n = 196$ [21].

A existência de um regime colunar parece estar associada a algumas particulares condições geométricas iniciais do problema (figura 4.13). Para experiências com arames metálicos em cavidades com obstáculos fixos, a injeção foi realizada via dois canais de injeção diametralmente opostos, o que significa que a construção impõe um vínculo do tipo $L(N = 0) = X$. Quando a cavidade tem um grande número de obstáculos fixos, o fio injetado fica restrito a uma região cada vez menor que cobre a situação inicial, isto é,

$$L \xrightarrow{(n \rightarrow n_c)} L(N = 0).$$

Se a experiência com discos móveis tivesse sido realizada nestas condições, esperaríamos que para valores altos de n o fio estaria praticamente disposto na linha reta central, com os poucos laços localizados próximos aos canais de injeção (a figura 4.3 pode ajudar a visualizar), ou seja, esperamos que também houvesse um regime de fio disposto basicamente em uma coluna.

Agradecemos ao professor Valdemiro Brito, da Universidade Federal do Piauí, por nos ceder os dados mostrados na figura 4.12a relativos à injeção de arames em cavidades com pinos fixos.

CAPÍTULO 5

ENTROPIA E EQUAÇÃO DE ESTADO

Neste capítulo revisaremos um modelo simples baseado em uma formação hierárquica de laços capaz de explicar, com apenas dois parâmetros simples, a dinâmica¹ do processo de injeção de arames em cavidades bidimensionais bem como a distribuição de tamanhos que os laços assumem na estrutura final. Extendendo o modelo a outras grandezas e adicionando alguns argumentos de campo médio, podemos calcular expressões para a energia elástica armazenada no sistema e sua entropia total.

5.1 O MODELO HIERÁRQUICO

As unidades básicas do padrão geométrico gerado pela injeção de um arame em uma cavidade bidimensional são os laços (ou alças). Estudando a formação da primeira estrutura fechada, foi medida a razão entre o comprimento injetado para a formação do primeiro laço, h_1 , e o perímetro da cavidade circular:

$$\frac{h_1}{2\pi R_0} = 0,684 \pm 0,008. \quad (5.1)$$

Desta maneira, chamaremos h_i o comprimento que deve ser injetado para a formação de um novo laço em uma iteração i . Devido a uma distribuição de laços que podem assumir tamanhos iguais, temos N_i laços associados a um mesmo comprimento; para o primeiro laço, $i = 1$ e $N_1 = 1$. O comprimento total de arame injetado é:

$$L = \sum_i^I N_i h_i. \quad (5.2)$$

onde I é a iteração que limita o somatório.

¹Iremos voltar a usar um índice “m” para indicar grandezas obtidas no empacotamento rígido.

Supomos que h_i seja controlado pelo comprimento na iteração anterior: $h_i = \eta h_{i-1} = \eta^{i-1} h_1$ com $\eta < 1$, ou seja, os laços diminuam de tamanho. Os padrões geométricos sugerem que a quantidade de laços aumenta a cada iteração: $N_i = \nu N_{i-1} = \nu^{i-1} N_1$ com $\nu > 1$. Os dois parâmetros apresentados estão relacionados pela dimensão fractal dos arames amassados:

$$N(h) \sim h^{-D}, \quad D = \frac{\log \nu}{\log \eta^{-1}} \quad (5.3)$$

cujo valor numérico foi encontrado experimentalmente (equação 2.4). Neste modelo, é natural propor que a formação de laços se dê com $\nu = 2$, pois o padrão geométrico sugere formação de laços aos pares e, além disto, nas experiências com dois canais de injeção o processo de formação de laços é simétrico. Substituindo este valor de ν na equação 5.3, encontramos $\eta = 0,69$ que corresponde ao valor encontrado experimentalmente para o primeiro laço (equação 5.1) em relação à cavidade ($h_0 = 2\pi R_0$).

O número total de laços é dado pela soma dos laços de todas as iterações:

$$N = \sum_i^I N_i = N_1 \frac{\nu^I - 1}{\nu - 1} \quad (5.4)$$

e o comprimento total injetado (equação 5.2) é:

$$L = N_1 h_1 \frac{(\eta \nu)^I - 1}{\eta \nu - 1} \quad (5.5)$$

O valor de I depende da etapa do processo que se deseja estudar, não trata necessariamente do empacotamento rígido, onde $L \rightarrow L_{max} \Rightarrow I \rightarrow I_{max}$. Uma vez que a iteração I é a mesma nas duas expressões anteriores, podemos escrever:

$$N(L) = \frac{N_1}{(\eta^{-D}) - 1} \left[\left(\frac{L}{N_1 h_1} (\eta^{1-D} - 1) + 1 \right)^{\frac{D}{D-1}} - 1 \right] \quad (5.6)$$

Esta equação está escrita em termos dos dois únicos parâmetros (η e D) ajustáveis do modelo e dos valores iniciais (h_1 e N_1). Utilizando os valores numéricos já apresentados e mudando a variável para a fração de empacotamento p , obtém-se

$$N(p) = (26,5p + 1)^{2,11} - 1,$$

que dá origem à curva contínua que é mostrada no gráfico da figura 2.6. Note que a linha se ajusta melhor aos pontos experimentais à medida que a fração de empacotamento

se aproxima do valor máximo. O modelo hierárquico, e consequentemente a extensão que iremos discutir na próxima seção, reproduz bem o comportamento estudado para o regime de muitos laços.

Um outro sucesso do modelo hierárquico que é apontado em trabalhos anteriores [6] é sua capacidade de explicar a distribuição de tamanhos de laços $N(s) \sim s^{-1,4 \pm 0,2}$, onde $N(s)$ é a quantidade de laços que delimitam uma área s .

O modelo que apresentamos no capítulo 3 tem diversos pontos em comum com este modelo hierárquico. Em ambas as abordagens, o comprimento de fio injetado é modelado como o perímetro total dos laços formados e os laços se ajustam à cavidade ($\eta = 0,69$ e $P_1 \sim Y$). Os pontos de referência (com os dados experimentais) que o modelo hierárquico assume são: o comprimento de formação do primeiro laço (h_1) e a geometria complexa final do padrão (dimensão D). No modelo discutido no capítulo 3, a quantidade mínima de fio injetado $L(0) = X$ e o expoente α determinam a equação 3.16. Não podemos deixar de enfatizar que o modelo hierárquico trata de um estudo dinâmico da formação de laços $N = N(L)$ enquanto nossa proposta diz respeito à estrutura complexa final em um empacotamento rígido $L_{max} = L_{max}(N_{max})$.

5.2 EXTENSÃO DO MODELO HIERÁRQUICO

Podemos calcular um limite superior para a entropia de N laços em uma cavidade 2D assumindo que para cada laço haja μ estados acessíveis independentes.

$$\Omega = \mu^{N_1} \mu^{N_2} \mu^{N_3} \dots = \mu^N \quad (5.7)$$

Um valor intuitivo para o número de estados acessíveis aos laços é $\mu = 2$, uma vez que cada laço pode, enquanto independente dos outros, ser consequência de uma dobra para a esquerda ou para a direita em relação ao canal de injeção. De fato, podemos reproduzir este resultado com o seguinte argumento de campo médio: suponha que, no regime termodinâmico, os laços estejam dispostos de maneira tal que metade dos laços se dispõem em cada lado da cavidade:

$$\Omega = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$$

Podemos usar a aproximação de Stirling para obter $\Omega \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N$ que nos dá a entropia do sistema:

$$S \sim \ln \Omega \sim N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\pi N}{2} \right) \approx N \ln 2. \quad (5.8)$$

Que corresponde ao mesmo resultado obtido usando a equação 5.7 para $\mu = 2$. A extensividade da entropia dos laços corresponde a um resultado padrão na mecânica estatística para probabilidades iguais *a priori* que nosso modelo tinha que respeitar.

Cada laço é constituído por uma extremidade reta e uma outra arqueada. A energia elástica ε armazenada em trechos do fio é maior nas regiões de menor raio de curvatura r , ou seja, nos arqueamentos dos laços. A energia elástica armazenada em cada laço é proporcional ao quadrado de sua curvatura, isto é:

$$\varepsilon \sim \left(\frac{1}{r} \right)^2 \quad (5.9)$$

Podemos explorar esta expressão no contexto do modelo hierárquico da seção anterior. Numa iteração i temos, pela equação 5.9, que $\varepsilon_i \sim r_i^{-2}$ e, assumindo que o raio de curvatura é proporcional ao perímetro h_i dos laços, obtemos $\varepsilon_i \sim \eta^{-2} \varepsilon_{i-1}$. Para tornar nossas expressões mais flexíveis, usaremos $\varepsilon_i \sim h_i^{-\gamma}$, onde $\gamma = 2$ corresponde ao regime puramente elástico (equação 5.9). Esta abordagem nos permite ampliar o modelo hierárquico para empacotamento de arames em um regime não-puramente elástico $\gamma \neq 2$ e ainda para amassamento de folhas que se dobram sem formar vincos [16]. A energia total é:

$$E = \sum_i^I N_i \varepsilon_i = N_1 \varepsilon_1 \frac{(\nu \eta^{-\gamma})^I - 1}{(\nu \eta^{-\gamma}) - 1}. \quad (5.10)$$

Para determinar como a energia total se comporta à medida que o comprimento de fio aumenta, usamos que $\nu = \eta^{-D}$ e combinamos a equação 5.10 acima com a equação 5.5 do modelo hierárquico:

$$E(L) = \frac{N_1 \varepsilon_1}{\eta^{-(D+\gamma)} - 1} \left[\left(\frac{L}{N_1 h_1} (\eta^{1-D} - 1) + 1 \right)^{\frac{D+\gamma}{D-1}} - 1 \right]. \quad (5.11)$$

Esta expressão nos permite observar que a energia diverge à medida que o comprimento de fio aumenta dentro da cavidade; no limite de grandes energias um grande esforço é capaz de injetar um comprimento muito pequeno de fio na cavidade, o que corrobora

os resultados experimentais. No entanto, na equação 5.11 se tem a energia armazenada nos laços e não necessariamente a energia que o injetor gasta ao inserir um comprimento L de fio na cavidade, uma vez que parte desta energia é irreversivelmente dissipada no processo.

Uma vez que temos uma entropia $S \sim N$ para este sistema, podemos combinar a equação 5.10 com a equação 5.4 do modelo hierárquico e obter uma expressão para a entropia em função da energia armazenada:

$$S(E) \sim \frac{N_1}{\eta^{-D} - 1} \left[\left(\frac{E}{N_1 \varepsilon_1} (\eta^{-(D+\gamma)} - 1) + 1 \right)^{\frac{D}{D+\gamma}} - 1 \right]. \quad (5.12)$$

Com isto temos uma temperatura formal para o problema dada por $T^{-1} = \frac{\partial S}{\partial E}$, isto é:

$$T \sim \left[\frac{E}{N_1 \varepsilon_1} (\eta^{-(D+\gamma)} - 1) + 1 \right]^{\frac{\gamma}{D+\gamma}}, \quad (5.13)$$

Podemos inverter este resultado para obter a energia elástica interna $E = E(T)$:

$$E = \varepsilon_1 \left(\alpha T^{\frac{D+\gamma}{\gamma}} - \beta \right), \quad (5.14)$$

onde α e β são constantes de proporcionalidade. É interessante observar que a dependência da energia com a temperatura é a mesma do gás de elétrons 2D, como também reportado recentemente para um arame numa cavidade com pinos [21]. Uma expressão na forma da equação 5.14 é promissora para obter quantidades de interesse termodinâmico. A capacidade térmica, a área A constante, associada à energia elástica armazenada pelos laços é:

$$C_A = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_A \sim T^{\frac{D}{\gamma}} \quad (5.15)$$

que apresenta um expoente interessante, dependente apenas da dimensão fractal e do expoente da energia.

Os laços armazenam energia elástica por que a cavidade os impede de liberar esta energia em forma de movimento ou relaxação. Isto implica a existência de uma pressão que os laços exercem sobre a cavidade tentando liberar a energia armazenada. Para calcular esta pressão, temos que explicitar a contribuição do volume da cavidade na equação 5.14.

A energia armazenada no primeiro laço está relacionada ao comprimento de fio necessário para sua formação segundo uma lei do tipo $\varepsilon_1 \sim h_1^{-\gamma}$ e o primeiro laço se ajusta à cavidade, como nos mostra a equação 5.1, isto nos permite escrever $h_1 \sim R_0 \sim (V_d)^{\frac{1}{d}}$ relacionando o perímetro do primeiro laço com o volume d -dimensional, V_d , da cavidade.

$$E = (V_d)^{-\frac{\gamma}{d}} \left[\alpha' T^{\frac{D+\gamma}{\gamma}} - \beta' \right]$$

A pressão é calculada como:

$$-P = \left(\frac{\partial E}{\partial V_d} \right)_T = -\frac{\gamma}{d} (V_d)^{-1} E$$

o que nos fornece uma equação de estado para o conjunto de laços em uma cavidade d -dimensional:

$$PV_d = \frac{\gamma}{d} E. \quad (5.16)$$

Note que, para o regime puramente elástico em cavidades bi-dimensionais, obtém-se $PV = E$, onde o volume corresponde à área da cavidade. A pressão reportada neste trabalho existe devido à energia potencial elástica, não à energia cinética das partículas dentro da cavidade.

Podemos ajustar a equação 5.16 para processos de empacotamento lembrando que o volume que o arame ocupa não é o volume total da cavidade. Efetivamente, existe uma fração de empacotamento máximo e o volume do fio também limita a área dos laços. O volume acessível para a dobra de fio é:

$$V_{access} = p_{max} V_d - L\zeta = p_{max} V_d \left(1 - \frac{p}{p_{max}} \right) \quad (5.17)$$

Isto leva em conta o volume finito do arame injetado no processo e está implícita a escolha $d = 2$, isto é, $V_d = A$. Substituindo esta expressão na equação de estado (equação 5.16), chegamos mais perto de uma abordagem tipo van der Waals. De acordo com a equação de estado de van der Waals, a pressão deveria ser corrigida pela interação das partículas entre si, mas em nosso caso os laços não sofrem forças de campo. A equação de estado se torna:

$$PV_{efet} \left(1 - \frac{p}{p_{max}} \right) = \frac{\gamma}{d} E \quad (5.18)$$

onde $V_{fet} \sim A$ é o volume da cavidade que pode ser ocupado pelo fio.

Uma perspectiva interessante é usar um aparato experimental que possa acompanhar a evolução da energia gasta na formação dos laços para testar os resultados obtidos com esta extensão do modelo hierárquico. Adicionalmente, pretendemos estender essas idéias para obter a entropia no problema mais geral do amassamento de fio numa cavidade 2D não conexa com pinos rígidos, comparando-a com resultados obtidos recentemente [21].

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O estudo do amassamento, em geral, traz diversas dificuldades para a física da elasticidade em decorrência da introdução de deformações extremas bem como do aparecimento de singularidades [22]. Apesar desta complexidade, diversas leis simples de escala vem sendo obtidas experimentalmente e através de argumentos de campo médio para estruturas tridimensionais e bidimensionais.

A injeção de um fio ou arame em uma cavidade bidimensional vem sendo estudada a uma década e apresenta, no limite de empacotamento rígido, dimensão fractal $D = 1,9 \pm 0,1$ medida via relação massa-tamanho (equação 2.2) e método de contagem de caixas (equação 2.3). Chamamos de laço a estrutura geométrica básica dos padrões de empacotamento de arames; um estudo extensivo da formação destas estruturas é realizado na literatura [6, 15] e discutido no capítulo 2. O arqueamento dos laços é a região que apresenta menor raio de curvatura no padrão geométrico e é o suporte onde a energia elástica está concentrada; esta região tem dimensão $D_S = 1.0 \pm 0,1$. Para cavidades com n obstáculos fixos, a fração de empacotamento varia em lei de potência $p(n) \sim n^{-\beta}$ com $\beta = 0,23 \pm 0,03$ em $n < 16$ e apresenta uma mudança para $\beta = 0,88 \pm 0,06$ quando $n > 16$ [21].

Realizamos um extensivo estudo experimental para determinar como o comprimento máximo de fio polimérico injetado em cavidade quase bidimensional depende das medidas da cavidade (A, B ou X, Y). Para cavidades com razão de aspecto B fixa, encontramos que o comprimento máximo depende da quantidade de laços na estrutura final e da área via uma lei de potência $L_m - X = \lambda N_m^\alpha A^\beta$ com $\alpha = 0,75 \pm 0,05$ e $\beta = 0,52 \pm 0,07$. Repetimos a análise experimental para cavidades com profundidade X fixa e obtivemos a mesma lei de potência com os expoentes $\alpha = 0,7 \pm 0,2$ e $\beta = 1,0 \pm 0,2$, o que nos permitiu

obter uma equação geral que descreve todos os dados experimentais $L_m - X = kN^\alpha Y$ com $\alpha = 0,7 \pm 0,1$ e que nos permite estimar, com boa precisão, o comprimento máximo injetado com a simples contagem da quantidade de laços na estrutura final. Ao fim do capítulo 3 reproduzimos este resultado teoricamente usando uma distribuição fractal de perímetros de laços.

No capítulo 4 apresentamos os resultado para o empacotamento de fio polimérico em uma cavidade retangular com n obstáculos circulares livres. Reconstruímos a mesma lei de potência $L_m - X = kN_m^\alpha Y$ com $\alpha = 0,67 \pm 0,08$, onde $Y = Y(n)$ e $X = X(n)$ são as dimensões efetivas da cavidade e dependem da concentração de discos, sendo que a determinação de $X = X(n)$ é uma interessante perspectiva de nosso trabalho. Discutimos a existência de um regime governado pela injeção de fio, onde os discos se localizam nas regiões ausentes de fio, e outro regime governado pela alta concentração de discos, onde a formação de laços é reprimida. Embora mais pesquisa seja necessária, acreditamos que a lei de potência apresentada é a mesma para ambos os regimes discutidos. Os resultados deste capítulo nos sugerem que o expoente α é independente da forma, das dimensões da cavidade e da inserção de obstáculos móveis. Na figura 6.1 apresentamos um histograma com os valores do expoente α para todas as medidas experimentais que se englobam em nossa análise (tabelas 3.5 e 4.2).

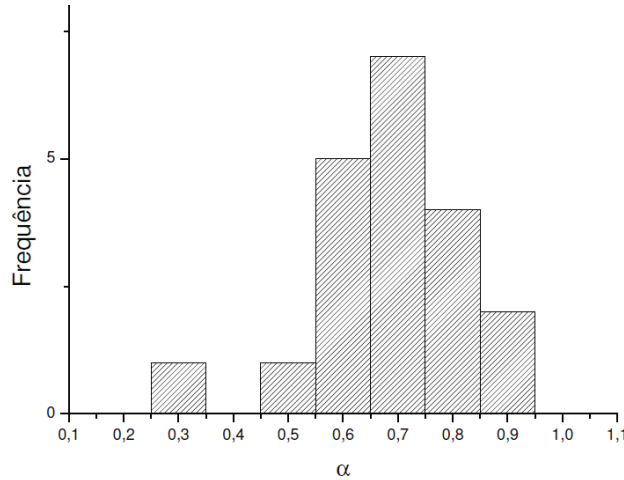


Figura 6.1 Histograma com os valores de α apresentados se levando em conta a profundidade X da cavidade.

Nossas experiências inovam no que diz respeito ao uso de uma mesma peça de fio polimérico altamente elástico em todas as etapas da prática experimental e pelo uso de uma cavidade retangular com canal de injeção único; estas alterações agilizaram o tempo que se leva para aquisição de dados e diminuíram consideravelmente o esforço despendido.

O modelo hierárquico, que é revisado no capítulo 5, é capaz de explicar a dinâmica do processo de injeção de arames em cavidades circulares e ainda a distribuição do tamanho de laços na estrutura final. Com ele pudemos escrever a energia elástica $\varepsilon \sim \left(\frac{1}{r}\right)^2$ armazenada na curvatura de cada laço e estabelecer um limite superior para a entropia $S \sim N$ do sistema. Estes ingredientes nos permitem calcular algumas quantidades termodinâmicas relevantes, como a capacidade térmica $C_A \sim T^{\frac{D}{\gamma}}$ e a equação de estado $PV \sim E$ para arames empacotados em cavidades bidimensionais. Em particular, esta última equação pode ser verificada experimentalmente ao se medir com um dinamômetro a pressão P exercida pelo fio sobre as paredes da cavidade.

Na figura 6.2 mostramos uma maneira de como isolar a contribuição do perímetro dos laços em relação ao comprimento máximo de fio injetado. Com uma análise fractal (equações 2.2 e 2.3) em figuras como a figura 6.2 se pode verificar o tratamento teórico discutido no capítulo 3, obtendo um valor experimental direto para o expoente τ da equação 3.17 que nos permitirá verificar a validade da equação 3.18. Note que a nossa proposta sugere a obtenção do expoente de distribuição de perímetros através da simples medição do comprimento máximo injetado e da quantidade de laços no empacotamento rígido.

Nosso estudo levou em conta apenas como o número de laços e o comprimento máximo injetado variam em relação às dimensões da cavidade, mas diversas outras grandezas podem ser facilmente englobadas futuramente. O número de contatos com as bordas da cavidade e o número de contatos de auto-exclusão entre partes diferentes do fio são exemplos de quantidades que podem ser retiradas das fotografias e cuja variação, em relação às dimensões da cavidade, podemos estudar. Estas grandezas caracterizam alguns dos subconjuntos possíveis para realizar um estudo multifractal que são de interesse para a física de amassamento. A figura 6.2 sugere que o perímetro dos laços corresponde a um



(a)



(b)

Figura 6.2 (a) Padrão geométrico gerado pelo empacotamento de um arame em cavidade circular (b) Mesmo padrão, isolando apenas a contribuição dos laços [7].

dos principais e mais diretos subconjuntos do problema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Timoshenko e J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*. International Student Edition, McGraw-Hill (1951).
- [2] B. B. Mandelbrot, *The fractal Geometry of nature*. W. H. Freeman and Company, Nova York (1983).
- [3] J. Feder, *Fractals*. Plenum, New York (1988).
- [4] M. A. F. Gomes, J. Phys A **20**, L283 (1987).
- [5] J. A. Aguiar, M. A. F. Gomes e A. S. Neto, J. Phys. A **24**, L109 (1991).
- [6] C. C. Donato, M. A. F. Gomes e R. E. Souza, Phys Rev E **66**, 015102 (2002).
- [7] P. A. de Moraes, *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco (2008).
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Jonh Wiley and Sons (1971).
- [9] J. H. Conway e N. J. A. Sloane, *Sphere Packings, Lattices and Groups*. Springer, New York (1998).
- [10] T. Aste e D. Weaire, *The pursuit of perfect packing*. Institute of Physics Publishing, Bristol (2000).
- [11] P. G. de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca, New York (1979).

- [12] M. A. F. Gomes, V. P. Brito e M. S. Araújo, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 19, No 2, 293-298 (2008).
- [13] E. Katzav, M. Adda-Badia e A. Boudaoud, Proc. Natl. Acad. Sc. USA. 103 189900 (2006).
- [14] C. C. Donato, M. A. F. Gomes e R. E. Souza, Phys Rev E **67**, 026110 (2003).
- [15] N. Stoop, F. K. Wittel e H. J. Herrmann, Phys Rev Lett **101**, 094101 (2008).
- [16] L. Boué, Adda-Bedia, A. Boudaoud, D. Cassani, Y. Couder, A. Eddi e M. Trejo, Phys Rev Lett **97**, 166104 (2006).
- [17] C. C. Donato e M. A. F. Gomes , Phys Rev E **75**, 066113 (2007).
- [18] M. A. F. Gomes, V. P. Brito, A. S. O. Coelho e C. C. Donato, J. Phys. D: Appl. Phys. **41** 235408 (2008).
- [19] C. C. Donato, F. A. Oliveira e M. A. F. Gomes, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **368**, 1 (2006).
- [20] B. Carneiro da Cunha, EPL **88**, 310001 (2009).
- [21] M. A. F. Gomes, V. P. Brito, M. S. Araújo e C. C. Donato, Phys Rev E **81**, 031127 (2010).
- [22] T. A. Witten, Rev. Mod. Phys. **79**, 643-675 (2007).