



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

Pós-Graduação em Física

**ESTUDO DE AGLOMERADOS
OBTIDOS COM SEDA DE TEIAS DE
ARANHA**

Felipe Filgueira Amaral

Dissertação de Mestrado

Recife
Agosto de 2012



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DE AGLOMERADOS OBTIDOS COM SEDA DE TEIAS DE
ARANHA

por

Felipe Filgueira Amaral

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 - DF-UFPE)

Profa. Rita Maria Zorzenon dos Santos (DF-UFPE)

Prof. Alexandre da Silva Rosas (DF-UFPB)

Recife - PE, Brasil
Agosto - 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno, CRB 4-1758

Amaral, Felipe Filgueira.

Estudo de aglomerados obtidos com seda de teias de aranha./ Felipe Filgueira Amaral– Recife: O Autor, 2012.

xx, 71 p.: fig.; tab.

Orientador: Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2012.

Inclui bibliografia

1. Biofísica. 2. Fractais. 3. Aranha (teia). 4. Amassamento. I. Gomes, Marcelo Andrade de Filgueiras. (orientador). II. Título.

571.4

(22. ed.)

FQ 2012-037



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+ + 55 81) 2126-7640/2126-8449 - Fax (+ + 55 81) 3271-0359
<http://www.ufpe.br/ppg fisica/> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Felipe Filgueira Amaral

**ESTUDO DE AGLOMERADOS OBTIDOS COM
SEDA DE TEIAS DE ARANHA**

A Banca Examinadora composta pelos Professores Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Presidente e Orientador), Rita Maria Zorzenon dos Santos, 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 trinta de agosto de dois mil e doze.

Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras
Gomes
Presidente e Orientador

Profa. Rita Maria Zorzenon dos Santos

Prof. Alexandre da Silva Rosas

Indiscutivelmente, a Lúcia e Carlos, meus pais.

Agradecimentos

Agradeço à Natureza em todas as suas formas, porque dela retiro inspiração; a minha família, nas pessoas de Lúcia, Carlos, Rafael e Luís Henrique por me fornecerem abrigo nas horas difíceis e alegria nas fáceis; à Salgueiro-PE, por ter sido minha casa durante meus primeiros 15 anos de vida e à Recife por me acolher tão bem nos 10 anos seguintes e; aos meus amigos, colegas da graduação e da pós-graduação e familiares, pelo apoio, admiração e paciência.

Agradeço também a todos os meus mestres, desde o ensino infantil em Salgueiro até a pós-graduação no DF-UFPE, vocês realmente fizeram a diferença na minha formação! Em especial agradeço ao meu orientador, prof. Marcelo Gomes, (i) por ser uma das minhas fontes de admiração intelectual, (ii) pelos belos momentos de discussão e conversas, (iii) pelos seus conselhos e (iv) principalmente pela sua paciência.

Gostaria de listar ainda, algumas pessoas que participaram de perto da minha vida no período em que estive trabalhando nesta dissertação. Agradeço à família Barros de Alencar Carvalho pelo constante incentivo e conselhos; a Paava Carvalho por "pegar no meu pé" me pedindo para trabalhar nesta dissertação sempre que me via perder o foco, por me ajudar nos experimentos do Capítulo 4, copiando os dados no caderno enquanto eu os ditava, pela enorme paciência e por tantas outras coisas que nem consigo listar; aos companheiros de grupo de pesquisa Thiago Sobral e Victor Hugo pela ajuda e discussão de inúmeros temas muitas vezes sem conexão com esta dissertação, mas igualmente interessantes; a Tiago Saraiva e Marcel Moura, mais conhecidos como Ceará e Caruaru, pela alegria e espírito de cientista e a Lucas Fantini pelos vários momentos de alegria e de agonia divididos tanto na graduação quanto no mestrado; a Maria Virginia da S. Barbosa, técnica do laboratório de química do DF-UFPE, por me ajudar na pesagem das amostras; a Sérgio dos Santos Silva, técnico da microscopia eletrônica do DF-UFPE, que me ajudou na captura das imagens do Capítulo 5; a Arthur Alvaro Costa Silva Filho, mestre em Ciências Biológicas pela UFPE, que me ajudou na identificação da família da aranha utilizada neste trabalho e a entender melhor o universo das aranhas.

Agradeço, por fim, ao CNPq pelo apoio financeiro.

*"I saw the spiders marching through the air;
Swimming from tree to tree that mildewed day
In latter August when the hay
Came creaking to the barn."*

—ROBERT LOWELL (1917-1977) (Mr Edwards and the Spider, in
Poems, 1938-1949 (Publicado em 1950))

Resumo

Neste trabalho investigamos algumas propriedades físicas de teias de aranha no estado colapsado. Esse estado é caracterizado pelo empacotamento da teia que, após o rompimento dos fios que sustentam sua estrutura (fios de sustentação), passam do estado *in natura* para o estado amassado ou colapsado, com um emaranhado de fios de seda contraídos em um estado desordenado.

No capítulo 1 montamos a base para um bom entendimento técnico da dissertação, na qual resumimos alguns conceitos físicos voltados para o estudo de estruturas complexas, como por exemplo, conceitos relacionados aos fractais e leis de escala. Uma exposição sobre aranhas e suas teias é feita no capítulo 2, na qual convidamos o leitor a tentar entender esse extraordinário universo moldado pela evolução.

O cerne do trabalho se encontra nos capítulos 3, 4 e 5. Um estudo da relação massa-tamanho para os aglomerados de fios de seda em formato quase esférico é realizado no capítulo 3, bem como a investigação da relaxação temporal dessa relação. Dois modelos são discutidos nesse capítulo com objetivo de tentar achar boas previsões para o expoente crítico encontrado. No capítulo 4 investigamos algumas propriedades mecânicas dos aglomerados, realizando experimentos de deformação horizontal devido a aplicação de uma força vertical. No final do capítulo, discutimos três modelos na tentativa de explicar os valores para os expoentes críticos encontrados nos experimentos de deformação. Na sequência, o capítulo 5 faz uma apresentação de imagens microscópicas, inéditas na literatura, dos fios de seda no estado colapsado, bem como mostra uma estatística da distribuição de frequência da espessura dos fios nas amostras.

Finalmente, discutimos as principais conclusões da pesquisa e algumas perspectivas de trabalhos futuros sobre o tema no capítulo 6.

Palavras-chave: Amassamento; física de sistemas biológicos; fractais; teias de aranha.

Abstract

In this work we investigate some physical properties of spider webs in the collapsed state. This state is characterized by a disordered packing of the web obtained as a consequence of the rupture of the threads that support the extended structure of the web in natura.

In chapter 1 we set the basis for a good technical understanding of the dissertation, in which we summarize some physical concepts focused on the study of complex structures, such as example, concepts related to scaling functions and fractals. An exhibition on spiders and their webs is made in chapter 2, in which we invite the reader to try to understand this extraordinary universe shaped by evolution.

The core of the work is found in chapters 3, 4 and 5. A study of the mass-size relation for the wads of silk threads with approximately spherical shape is performed in the chapter 3, as well as the investigation of the temporal relaxation of this relation. Two models are discussed in this chapter in order to try to find good estimates for the critical exponent found. In chapter 4 we investigate some mechanical properties of the wads, performing experiments of horizontal deformation due to application of a vertical force. At the end of the chapter, we discuss three models in an attempt to explain the values of the critical exponents found in the experiments. Following, Chapter 5 presents a structural study of the wads of silk threads using scanning electron microscopy, and the frequency distribution of the thickness of the threads in the samples is obtained.

Finally, Chapter 6 presents the main conclusions of the research and some perspectives for future work.

Keywords: Crumpling; physics of biological systems; fractals; spider web.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Leis de escala	1
1.2	Dimensão fractal	2
1.3	Matéria mal-condensada	4
2	As teias de aranhas	7
2.1	As aranhas	7
2.2	As teias	9
2.2.1	Fiando a seda	9
2.2.2	Tipos de teias	11
2.2.3	Tecendo a teia	13
3	Relação massa - tamanho	18
3.1	Introdução	18
3.1.1	Fios amassados	18
3.1.2	DNA compactado em cápsula viral	21
3.1.2.1	O DNA	21
3.1.2.2	O vírus	21
3.1.2.3	Empacotamento do DNA em uma cápsula viral	22
3.2	Coleta das amostras de teia de aranha	23
3.3	Classificação das amostras	25
3.4	Relação massa-tamanho	27
3.5	Relaxação do expoente da relação massa-tamanho	32
3.6	Discussão	34
4	Estudo de algumas propriedades mecânicas de aglomerados de teias de aranha	37
4.1	Procedimento	37
4.2	Resultados	39

4.2.1	Amostra limpa e menos compactada	40
4.2.2	Amostra limpa e mista	42
4.3	Discussão	44
4.3.1	Modelo de blobs de de Gennes	44
4.3.2	Modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre dois corpos	46
4.3.3	Modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre três corpos	49
4.3.4	Resumo dos resultados	50
4.3.5	Efeito da temperatura no tamanho dos aglomerados	51
5	Imagens microscópicas	52
5.1	Procedimento	52
5.2	Imagens	53
5.3	Distribuição de frequência da espessura dos fios de seda	61
6	Conclusões e perspectivas	64

Lista de Figuras

- 1.1 À esquerda temos uma foto de um papel amassado com as mãos (imagem retirada de [5]), que constitui um interessante sistema fractal. À direita, o gráfico relacionando o diâmetro médio $2R$ com a massa M da esfera de papel amassado. Dessa relação, obtém-se $M \sim (2R)^D$, com $D = 2,51 \pm 0,19$ [3]. 3
- 1.2 A figura da esquerda mostra um DLA em duas dimensões, enquanto a da direita, um DLA em três dimensões (imagens retiradas de [7] e [8], respectivamente). Em duas dimensões, o DLA apresenta dimensão fractal de $D(2) = 1,71$, e em três, $D(3) = 2,50$ [9]. 4
- 1.3 Alguns exemplos de matéria macia. A figura da esquerda mostra uma imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão de um agregado de combustão (imagem retirada de [12]). Na figura do centro temos um crescimento de DLA em solução de sulfato de cobre em uma célula de eletrodeposição (Imagem retirada de [13]). A figura da direita mostra uma imagem de polímeros não ramificados obtida através de microscopia de força atômica (Imagem retirada de [14]). 5
- 1.4 A figura da esquerda representa uma partícula realizando uma caminhada aleatória (random walk) (imagem retirada de [15]). Perceba que nessa caminhada, a partícula pode visitar sítios que já foram visitados anteriormente. Uma característica interessante sobre esse sistema é o fato de ele apresentar dimensão fractal igual a dois ($D = 2$) independente da dimensão euclidiana d em que está mergulhado. Na figura da direita temos uma partícula descrevendo uma caminhada aleatória auto-excludente (self avoid random walk - SARW) (imagem retirada de [16]), na qual nenhum sítio que já tenha sido visitado anteriormente poderá ser revisitado. Neste caso, temos que a dimensão fractal vale $D = 4/3$ para o caso bidimensional (como na figura) e $D = 5/3$ para o caso tridimensional (modelagem de polímeros não-ramificados). 6

- 2.1 Divisão anatômica de uma aranha. O cefalotórax é separado do abdômen por uma pequena seção cilíndrica, denominada de pedicelo (imagem retirada de [23]). 8
- 2.2 À esquerda, imagem de um pêlo sensível de aranha obtida em um microscópio eletrônico de varredura. À direita, ilustração representando a extremidade de uma perna de aranha com os grossos pêlos. Ainda na imagem da direita, temos um zoom na extremidade de um dos pêlos mostrando um dos "pés" microscópicos (imagens retiradas de [20]). 9
- 2.3 A ilustração de cima mostra a estrutura molecular da seda produzida por aranha, no seu estado natural, sem carga mecânica aplicada, mostrando as cadeias de aminoácidos na configuração- α (linhas finas e claras) e nanocristais na configuração- β (linhas espessas amarelas). A ilustração inferior mostra uma vista da estrutura molecular de seda sob tensão extrema, mostrando como as cadeias de proteínas se desenrolam sob estiramento (imagem retirada de [25]). 10
- 2.4 Imagem das fiandeiras de uma aranha obtidas em um microscópio eletrônico de varredura. Perceba que um único fio de seda pode ser formado por vários outros fios de menor espessura (imagem retirada de [26]). 11
- 2.5 À esquerda temos um fio de teia produzido pela aranha *Helvibis longicauda* (Theridiidae), coberto por uma gotícula de substância adesiva, enquanto à direita temos um calamistro de *Philoponella* sp., uma fila de cerdas localizadas no metatarso da perna IV, usada para manipulação dos fios produzidos no cribelo (imagens retiradas de [24]). 12
- 2.6 À esquerda, teia orbicular construída pela aranha *Mangora gibberosa* (imagem retirada de [27]). As teias orbiculares possuem esse formato em espiral em duas dimensões. À direita, uma teia em formato irregular tecida pela aranha *Chrysso* sp. (Theridiidae) (imagem retirada de [28]). 12

- 2.7 Principais etapas da construção de uma teia orbicular. Em (A) e (B) a aranha produz um fio ligando dois pontos (1 e 2) na vegetação. Em seguida (C), ela produz os primeiros fios radiais e o centro da teia ao fixar um segundo fio ao ponto 3, tensionando o primeiro. Novos fios radiais são adicionados ao mesmo tempo em que a aranha constrói os fios do quadro externo e os fios de sustentação da teia (D e E). Terminada a estrutura básica da teia, a aranha adiciona uma espiral de fios secos, movendo-se do centro para a periferia da teia (F e G). A etapa final consiste na remoção da espiral seca, ao mesmo tempo em que a aranha adiciona uma espiral de fios adesivos (H), movendo-se da periferia ao centro da teia (imagem retirada de [24]). 15
- 2.8 Teia orbicular construída pela aranha *Cyclosa fililineata* (Araneidae), mostrando seus principais componentes estruturais. Foto: M. O. Gonzada (imagem retirada de [24]). 16
- 2.9 Etapas envolvidas na construção e fixação do primeiro fio em um ambiente ausente de vento. A aranha fixa a extremidade do fio em A e caminha em direção à B (I) ao mesmo tempo em que tece mais seda para aumentar o comprimento do fio (II). Ao chegar em B ela estica o fio, ingere o excesso e o fixa, finalizando o processo (III). 17
- 3.1 Primeiras etapas do processo de confinamento de um fio de cobre em duas dimensões (imagens retiradas de [31]). 19
- 3.2 Relação massa-tamanho $L = 0,032 \cdot (\langle \xi \rangle / \rho)^{2,75}$ obtido em [34] para o empacotamento manual usando arame de solda, com $\langle \xi \rangle$ representando a média de sete medidas do diâmetro realizada em sete amostras e ρ o diâmetro do arame. 20
- 3.3 Estrutura do DNA e suas bases nitrogenadas (imagem retirada de [39]). 21
- 3.4 Estrutura do vírus bacteriófago T4 (imagem retirada de [40]). 22
- 3.5 Dependência do comprimento do DNA, medido em unidades de kbp (bp - base par), com o diâmetro da cápsula viral para 45 espécies de vírus diferentes [35]. 23
- 3.6 Teias de aranha construídas em sucatas acumuladas no corredor de acesso à oficina mecânica do DF-UFPE. 24
- 3.7 Na foto da esquerda temos a aranha *Zosis geniculatus* da família Uloboridae (imagem retirada de [42]) e na foto da direita a aranha usada na nossa pesquisa, sem identificação de gênero e espécie, mas também da família Uloboridae. 24

- 3.8 Procedimento utilizado para a coleta de amostras de aglomerados de fios de seda de teias de aranha. Delicadamente retiramos a teia com uma das mãos e a empacotamos manualmente até que ela adquirisse uma forma quase esférica. Para obtenção de amostras maiores, repetimos iterativamente esse procedimento. 25
- 3.9 A foto da esquerda representa uma típica amostra classificada como limpa, enquanto a da direita representa uma amostra suja. 26
- 3.10 As fotos ilustram típicas amostras de cada uma das subclassificações. Da esquerda para direita temos: uma amostra menos compactada, uma mais compactada, uma intermediária e uma mista. Perceba que, visualmente, não há diferenças significativas entre elas. 26
- 3.11 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 5 amostras sujas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 4 \pm 1$ com um coeficiente de correlação de 0,73. 27
- 3.12 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 6 amostras limpas e subclassificadas como menos compactadas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,4$ com um coeficiente de correlação de 0,89. 28
- 3.13 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 6 amostras limpas e subclassificadas como mais compactadas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,6 \pm 0,3$ com um coeficiente de correlação de 0,94. 28
- 3.14 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 4 amostras limpas e subclassificadas como intermediárias. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,4$ com um coeficiente de correlação de 0,95. 29
- 3.15 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 10 amostras limpas e subclassificadas como mistas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,6 \pm 0,1$ com um coeficiente de correlação de 0,99. 29
- 3.16 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ das amostras limpas separadas pelas respectivas subclassificações. 30
- 3.17 Gráfico log-log entre a razão M/C e o diâmetro médio Φ das amostras limpas separadas pelas respectivas subclassificações. Da relação $M/C = \Phi^D$ encontramos $D = 2,65 \pm 0,09$ com um coeficiente de correlação de 0,97. 31

- 3.18 Os gráficos representam a relação entre a razão M/C e o diâmetro médio Φ em escala logarítmica das amostras limpas separadas pelas respectivas subclassificações, sendo o da esquerda realizado na época da coleta das amostras e o da direita 1 ano após a coleta. Da relação $M/C = \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,1$ para o da esquerda e $D = 3,1 \pm 0,2$, ambos com coeficiente de correlação superior à 0,95. 33
- 3.19 Gráfico log-log da relação entre M/C e o diâmetro médio Φ das amostras limpas na época da coleta e 1 ano após. Da relação $M/C = \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,1$ para as medidas realizadas na época da coleta das amostras e $D = 3,1 \pm 0,2$ para as realizadas 1 após a coleta. 33
- 3.20 Se o sistema é tênue de tal forma que a distância entre os fios, x , y , etc, é muito maior que a distância entre os primeiros vizinhos dos menores constituintes do fio, λ , podemos ter a dominância da interação de auto-exclusão entre três corpos. 36
- 4.1 A situação I representa a amostra antes do início do experimento. Nessa situação, Φ_0 indica o tamanho global do aglomerado. Na situação II, temos a amostra submetida a uma força vertical devido ao peso da placa de vidro superior, que produz uma deformação e assim, quebra-se a simetria do aglomerado gerando 2 comprimentos característicos, x e y . 38
- 4.2 Foto representando o experimento. A amostra está entre duas placas de vidro, na qual a distância entre elas é medida pelo número de folhas de papel A4 empilhadas nos dois lados. 38
- 4.3 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada no primeiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,0311 \pm 0,0008$ e $D_2 = -0,15 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente. 40
- 4.4 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada no segundo ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,057 \pm 0,002$ e $D_2 = -0,34 \pm 0,03$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente. 40

- 4.5 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada no terceiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,070 \pm 0,009$ e $D_2 = -0,21 \pm 0,02$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente. 41
- 4.6 Gráficos associando a média de x e y nos três ciclos para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,053 \pm 0,004$ e $D_2 = -0,17 \pm 0,03$ para o expoente da relação $x_m \sim y_m^{D_1}$ e $x_m \sim y_m^{D_2}$ respectivamente. 41
- 4.7 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e mista no primeiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,054 \pm 0,002$ e $D_2 = -0,14 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente. 42
- 4.8 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e mista no segundo ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,062 \pm 0,007$ e $D_2 = -0,17 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente. 42
- 4.9 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e mista no terceiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,11 \pm 0,02$ e $D_2 = -0,2 \pm 0,1$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente. 43
- 4.10 Gráficos associando a média de x e y nos três ciclos para o experimento de deformação da amostra limpa e mista. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,077 \pm 0,006$ e $D_2 = -0,15 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x_m \sim y_m^{D_1}$ e $x_m \sim y_m^{D_2}$ respectivamente. 43

- 4.11 No desenho da esquerda temos o aglomerado formado de teias de aranha visto como um todo, com tamanho global Φ_0 , enquanto no desenho da direita, temos o aglomerado deformado devido à força vertical impressa pelo peso da placa de vidro superior. Perceba que podemos decompor o aglomerado em n pequenos aglomerados (blobs) de tamanho global y . 44
- 4.12 A situação I representa a amostra antes do início do experimento, e, nesse caso, como $y = \Phi_0$, temos que $\delta = 0$. Na situação II, temos a amostra submetida a uma força vertical devido ao peso da placa de vidro superior, que produz uma deformação, e assim, temos $\delta \neq 0$. 46
- 5.1 Procedimento utilizado para preparar a amostra para ser colocada no MEV. 53
- 5.2 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. A barra de 50 micrômetros na imagem corresponde, aproximadamente, à metade da espessura de uma folha de papel, como a usada nesta dissertação. Note a heterogeneidade das estruturas na escala de micrômetros a dezenas de micrômetros. As "ilhas" mostradas na imagem são seções transversais de fios de seda partidos no processo de separação das fitas adesivas. 53
- 5.3 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual se percebe ao centro, em diagonal, a estrutura hierárquica tipo-corda de composição de um fio de cerca de 20 micrômetros de diâmetro constituído de algumas dezenas de fios de diâmetro micrométrico. 54
- 5.4 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual se percebe a polidispersão no diâmetro dos fios (no intervalo $20\mu m - 800nm$) e também uma estrutura helicoidal num fio de seda de cerca de 25 micrômetros de diâmetro. 54
- 5.5 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual se percebe claramente uma estrutura de fio com duas hélices acopladas. 55
- 5.6 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. A imagem mostra um fio de poucas dezenas de micrômetros exibindo a composição em feixe de fios de diâmetros micrométricos. 55
- 5.7 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual mostra-se um feixe da ordem de uma centena de fios micrométricos usados na composição de um cabo de seda de algumas dezenas de micrômetros de diâmetro. 56

- 5.8 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado mostrando mais um vez a heterogeneidade das estruturas na escala de micrômetros a dezenas de micrômetros. 56
- 5.9 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. Note que, no plano de trás da imagem aparece uma espécie de cortina de seda. Perceba ainda, no quadrante inferior esquerdo, a ocorrência de blobs de 8 a 10 micrômetros de diâmetro feitos com fio de seda de espessura micrométrica. 57
- 5.10 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. Os fios mais finos possuem diâmetro de 500 nm. 57
- 5.11 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. 58
- 5.12 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. 58
- 5.13 Imagem microscópica de um fio de seda de teia de aranha, na qual se percebe claramente um estrutura helicoidal de fios de seda com diâmetro e passo de cerca de 12 micrômetros formada a partir de um cabo de seda com 3 micrômetros de espessura. Ainda se percebe que este último é formado a partir de um feixe de algumas dezenas de fios de aproximadamente $500nm - 600nm$ de diâmetro. 59
- 5.14 Zoom na Figura (5.13). 59
- 5.15 Imagem microscópica de um fio de seda de teia de aranha. Perceba que, de um único fio, partem vários outros fios de espessura menor. É provável que deva ter havido o rompimento desse fio devido o estiramento excessivo durante o processo da separação das fitas adesivas. 60
- 5.16 Cipó nativo da região amazônica, conhecido como cipó Mariri (imagem retirada de [45]). 60
- 5.17 Distribuição de frequência discretizada, na qual x representa a espessura dos fios de seda nos aglomerados e n o número de fios para cada intervalo da espessura. 61
- 5.18 Distribuição de frequência acumulada, em escala linear, na qual x representa a espessura dos fios de seda nos aglomerados e N o número de fios com espessura maior que a espessura x correspondente. 62

- 5.19 Distribuição de frequência acumulada, em escala logarítmica, na qual x representa a espessura dos fios de seda nos aglomerados e N o número de fios com espessura maior que a espessura x correspondente. A linearização da curva fornece um valor de $-1,3 \pm 0,3$ para a inclinação com coeficiente de correlação de 0,7, portanto, temos que $N(x) \sim x^{-1,3 \pm 0,3}$.

Lista de Tabelas

3.1	Valor do expoente massa-tamanho D para cada uma das classificações de amostras.	30
3.2	Valor dos expoentes D da relação massa-tamanho, obtidos na época da coleta das amostras e 1 ano após a coleta, para cada uma das classificações de amostras.	32
4.1	A tabela resume os resultados experimentais para o valor de D_2 de cada amostra em cada ciclo e para a média dos três ciclos.	50
4.2	A tabela resume os resultados previstos para o valor de D_2 de cada modelo discutido neste capítulo. O valor experimental encontrado é $D_2 = 0,16 \pm 0,04$.	51
6.1	A tabela resume os resultados previstos para o valor de D_2 de cada modelo discutido neste capítulo. O valor experimental encontrado é $D_2 = 0,16 \pm 0,04$.	66

CAPÍTULO 1

Introdução

*"A geometria fractal fará com que você veja as coisas diferente.
É perigoso ler mais. Você arrisca perder a visão infantil de
nuvens, florestas, flores, galáxias, folhas, penas, rochas,
montanhas, torrentes de água, tapetes, tijolos e muito mais.
Nunca mais você interpretará estes objetos da mesma forma."*

—MICHAEL BARNSLEY (Fractals Everywhere)

Neste capítulo apresentamos os principais conceitos técnicos que auxiliarão no entendimento do trabalho como um todo. Expomos, de maneira objetiva, conceitos como leis de escala, dimensão fractal, matéria mal-condensada, entre outros.

1.1 Leis de escala

Leis de escala são descritas por leis de potência do tipo $Y = c.X^b$, na qual X e Y são duas variáveis, c é uma constante e b é o expoente de escala. Uma expressão desse tipo possui duas propriedades fundamentais: (i) sob transformação logarítmica ela se torna uma reta ($\log(Y) = \log(c) + b.\log(X)$); (ii) é invariante a mudanças de escala. Dentre os sistemas e fenômenos em que essas leis de escala podem ter aplicação, podemos citar sistemas biológicos (leis alométricas), fractais (para a determinação da dimensão fractal e outros índices críticos), transições de fase, certos tipos de redes complexas, fenômenos geofísicos como a atividade vulcânica, distribuições de probabilidade com comportamentos livres de escala, entre muitos outros.

Em geral, toda a fenomenologia envolvendo leis de escala nos mais variados sistemas pode ser acomodada dentro de um conjunto envolvendo funções homogêneas do tipo

$$N(\lambda.T) = \lambda^\alpha.N(T), \quad (1.1)$$

na qual λ é um fator de escala positivo e α é o expoente da relação (trivial ou não), frequentemente considerado um expoente crítico quando ocorre em pontos onde o sistema é invariante por transformações de escala. Em geral, α pode assumir qualquer valor real, também podendo ser complexo.

Leis de potência, além dos exemplos já citados, ocorrem na distribuição de tamanhos de ilhas, em problemas de percolação e fragmentação [1], na caracterização de fenômenos críticos, distribuição de terremotos, extinção de espécies e crashes de bolsas de valores [2], entre tantos. Podemos encontrar ainda, leis de escala em estruturas amassadas, caracterizando propriedades desde a estrutura geométrica do sistema [3] até sua resposta a esforços mecânicos [4].

1.2 Dimensão fractal

Segundo o matemático francês, nascido na Polônia, Benoît Mandelbrot, "fractais são formas igualmente complexas no detalhe e na forma global"[1]. Assim, um fractal é um objeto que não perde a sua definição formal à medida que é ampliado, mantendo sua estrutura idêntica à original. Podemos dizer que as principais propriedades que caracterizam os fractais são a auto-semelhança, a complexidade infinita e sua dimensão (conhecida por dimensão fractal). Nesse contexto, existem categorias de fractais, como os fractais matemáticos, que são obtidos a partir de uma função que é iterada de forma recursiva infinitamente; os fractais naturais, que são auto-semelhantes dentro de certo limite; e os estocásticos ou não-determinísticos, obtidos através de processos aleatórios.

Ainda de acordo com Mandelbrot, uma estrutura fractal pode ser definida como sendo um conjunto no qual a dimensão de Hausdorff-Besicovitch (que coincide, na maior parte dos casos, com a dimensão de contagem de caixas) é maior que a dimensão topológica do sistema e menor que a dimensão do espaço onde o sistema está mergulhado.

No método de contagem de caixas, cobre-se a estrutura a ser analisada com $N(\epsilon)$ "quadrados" (ou hiperquadrados, se considerarmos conjuntos fora do plano) de lado ϵ obtendo uma relação do tipo

$$N(\epsilon) \sim \epsilon^{-D} \quad (1.2)$$

na qual D corresponde à dimensão fractal da estrutura analisada.

É interessante mencionar o fato de que o expoente D obtido pelo método de contagem de

caixas coincide com o expoente crítico encontrado na relação massa-tamanho

$$M(\Phi) \sim \Phi^D \quad (1.3)$$

na qual M representa a massa e Φ o tamanho global do sistema.

Podemos citar como um exemplo de estrutura fractal, uma bola de papel amassado com as mãos. Esse sistema simples, tanto do ponto de vista da produção quanto da análise, se mostra muito robusto, uma vez que a dimensão fractal independe da pressão exercida pelas mãos no processo de amassamento [3].

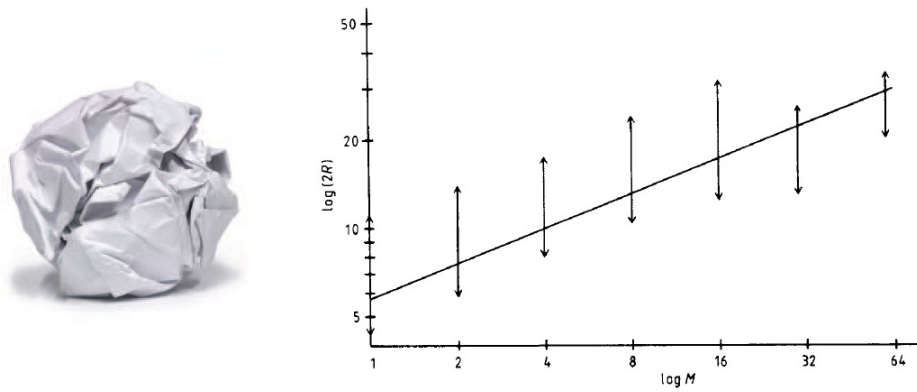


Figura 1.1 À esquerda temos uma foto de um papel amassado com as mãos (imagem retirada de [5]), que consistiu um interessante sistema fractal. À direita, o gráfico relacionando o diâmetro médio $2R$ com a massa M da esfera de papel amassado. Dessa relação, obtem-se $M \sim (2R)^D$, com $D = 2,51 \pm 0,19$ [3].

Outro interessante fenômeno do ponto de vista de uma lei de escala anômala de massa-tamanho aparece no processo conhecido como agregação limitada por difusão (DLA em inglês: Diffusion-Limited Aggregation), descoberto por Witten e Sander em 1981 [6]. Esse fenômeno se caracteriza pela agregação irreversível de partículas executando movimentos brownianos de tal forma que estas vão se condensando sobre um agregado de partículas fixas ou sementes. Durante a dinâmica, a condensação não é perfeita no sentido de que a estrutura que vai crescendo possui muitas lacunas, sem tamanhos característicos. No limite termodinâmico as estruturas assim formadas são muito tênues e a maior parte é espaço vazio. Esse processo pode ser observado em muitos sistemas, tais como eletro-deposição, depósitos minerais, ruptura dielétrica, entre muitos outros.

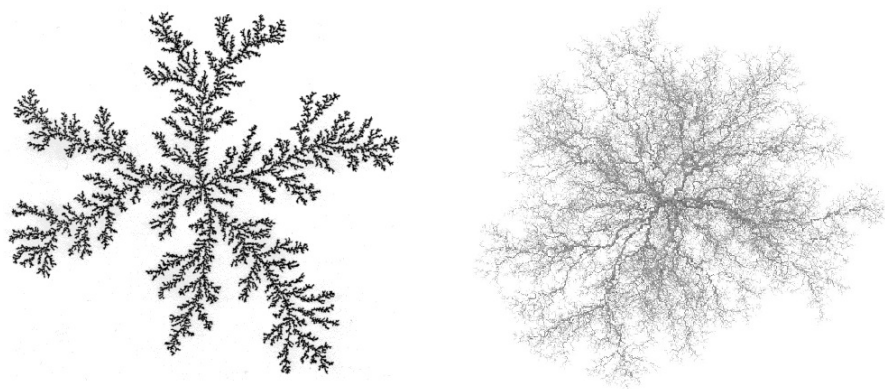


Figura 1.2 A figura da esquerda mostra um DLA em duas dimensões, enquanto a da direita, um DLA em três dimensões (imagens retiradas de [7] e [8], respectivamente). Em duas dimensões, o DLA apresenta dimensão fractal de $D(2) = 1,71$, e em três, $D(3) = 2,50$ [9].

Perceba que, apesar de diferenças na topologia e na dinâmica, tanto o sistema do papel amassado quanto o DLA em três dimensões possuem expoentes críticos de massa-tamanho praticamente iguais, $D \simeq 2,5$. No estudo de fenômenos críticos, essa coincidência nos expoentes críticos pode indicar que esses fenômenos pertencem à mesma classe de universalidade.

1.3 Matéria mal-condensada

Grande parte das teorias e dos livros textos costumam assumir e tratar a matéria no espaço tridimensional como maciça e distribuída uniformemente em três dimensões, quer esta matéria esteja na fase gasosa (como a atmosfera terrestre), na fase líquida (como a água dos oceanos) ou na fase sólida (como um lingote de aço).

No entanto, quando estudamos certos sistemas sólidos, naturais ou crescidos artificialmente, encontramos distribuições de bolhas ou poros como em rochas, madeiras, meios granulares, concreto, espumas, borrachas, isopor, ossos e outros materiais biológicos e mesmo em metais e vidros (esses não exatamente sólidos). Apesar disso, tais sistemas podem, tecnicamente falando, continuar sendo tratados como tridimensionais, embora não-maciços e mesmo não homogêneos. Estes são exemplos de sistemas desordenados.

A caracterização como matéria mal-condensada, como usada nesta dissertação, ou como matéria macia ("soft matter") exige que o sistema apresente a simetria de dilatação; ou seja, que a relação massa-tamanho seja controlada por um expoente de massa anômalo, um expoente

não-inteiro.

O significado do termo "mal-condensado" implica que algumas das propriedades físicas desses sistemas quando comparadas às de um sólido comum, como metais e cerâmicas, sejam bastante diferentes. Como exemplo, o módulo de elasticidade de materiais mal-condensados pode ser de várias ordens de grandeza inferior quando comparado ao módulo de elasticidade de sólidos. Por outro lado, um sistema mal-condensado costuma fornecer grandes respostas a pequenas perturbações. Geralmente essas respostas são fortemente não-lineares, e essas perturbações podem ser de vários tipos: stress, campo elétrico, campo magnético, temperatura, composição química e muitos outros [10].

Dentro dos muitos exemplos de matéria mal-condensada, podemos destacar os polímeros. Nesse contexto é interessante mencionar o fato de que caminhadas aleatórias (random walks), que apresentam dimensão fractal $D = 2$ independente da dimensão euclidiana d , são um modelo de "ordem zero" para polímeros em $d = 3$. Uma estimativa proposta por de Gennes e que se baseia em caminhadas aleatórias auto-excludentes (SARW em inglês), fornece o valor de $D = (d + 2)/3$ para a dimensão fractal de polímeros não-ramificados [11]. Essas caminhadas são um bom modelo para descrever polímeros ramificados imersos em bons solventes. Observe que para o caso em três dimensões, isto é, $d = 3$, temos que $D = 5/3$.

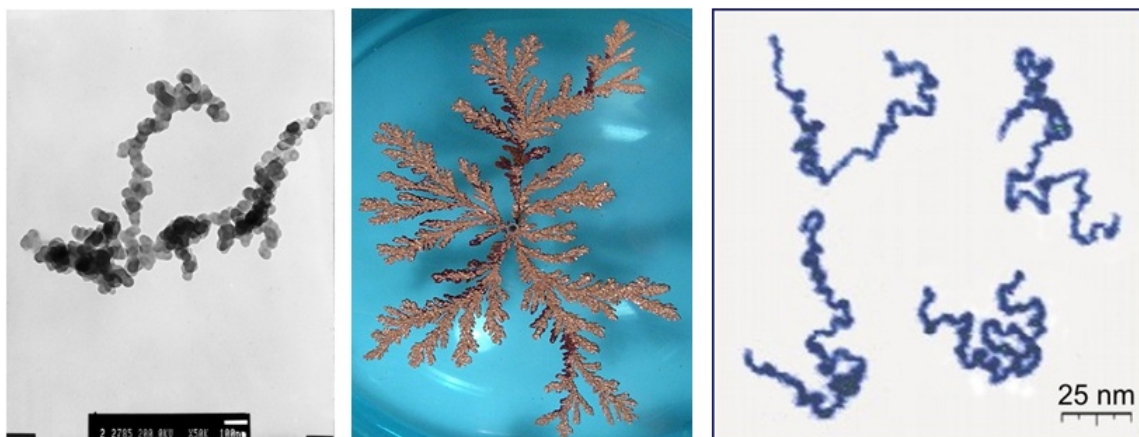


Figura 1.3 Alguns exemplos de matéria macia. A figura da esquerda mostra uma imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão de um agregado de combustão (imagem retirada de [12]). Na figura do centro temos um crescimento de DLA em solução de sulfato de cobre em uma célula de eletrodeposição (Imagem retirada de [13]). A figura da direita mostra uma imagem de polímeros não ramificados obtida através de microscopia de força atômica (Imagem retirada de [14]).

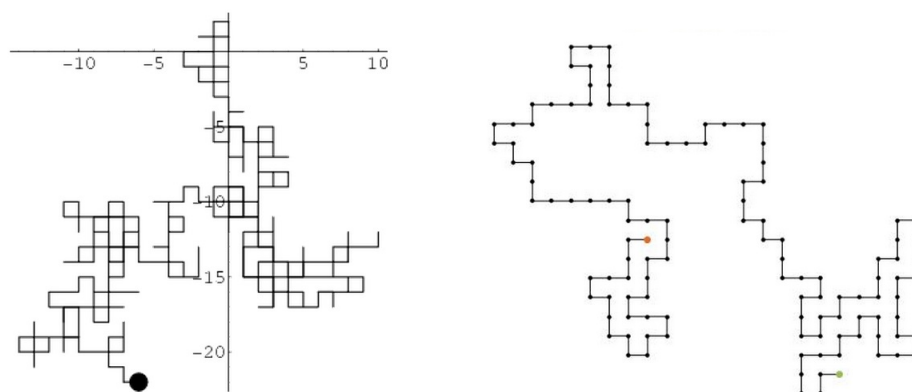


Figura 1.4 A figura da esquerda representa uma partícula realizando uma caminhada aleatória (random walk) (imagem retirada de [15]). Perceba que nessa caminhada, a partícula pode visitar sítios que já foram visitados anteriormente. Uma característica interessante sobre esse sistema é o fato de ele apresentar dimensão fractal igual a dois ($D = 2$) independente da dimensão euclidiana d em que está mergulhado. Na figura da direita temos uma partícula descrevendo uma caminhada aleatória auto-excludente (self avoid random walk - SARW) (imagem retirada de [16]), na qual nenhum sítio que já tenha sido visitado anteriormente poderá ser revisitado. Neste caso, temos que a dimensão fractal vale $D = 4/3$ para o caso bidimensional (como na figura) e $D = 5/3$ para o caso tridimensional (modelagem de polímeros não-ramificados).

Finalmente, os aglomerados de fios de seda produzidos por uma aranha, que serão objetos de estudo desse trabalho, também se constituem em um excelente exemplo de matéria mal-condensada: são altamente não-compactos, construídos a partir de tranças complexas de polímeros e tendem a ser extremamente heterogêneos, falhando em exibir uma dimensão de massa - tamanho inteira e igual a três.

CAPÍTULO 2

As teias de aranhas

*Whatever life holds in store for me, I will never forget these words:
"With great power comes great responsibility." This is my gift, my curse.
Who am I? I'm Spider-man.*

—PETER PARKER (The Spider-man)

A seda produzida por aranhas possui uma combinação de alta resistência mecânica e alta elasticidade que a torna um material único na natureza e cobiçada por pesquisadores das mais diversas áreas. Não é por acaso que ela é uma espécie de "santo graal" da ciência dos materiais, os fios produzidos pelas aranhas com a seda chegam a ser até cinco vezes mais resistentes que um fio de aço e duas vezes mais que o Kevlar¹ de mesmo diâmetro, além de suportar um estiramento de até quatro vezes seu comprimento inicial e resistir à água e a temperaturas de até -45 °C sem se romperem [17].

A lista de aplicações atuais e futuras é enorme. Só para se ter uma ideia, suturas médicas, implantes, curativos, coletes à prova de balas, linhas de pesca biodegradáveis, peças de naves espaciais [18], cordas de violino [19], etc, são exemplos de aplicação dessa seda. Mas antes de explorarmos as teias construídas com fios de seda, vamos expor alguns aspectos interessantes das aranhas.

2.1 As aranhas

As aranhas existem há cerca de 400 milhões de anos e possuem adaptações, como a capacidade de produzir seda e um sistema eficiente de injeção de veneno, que as fazem um dos predadores de maior sucesso da história [20].

Atualmente, foram catalogadas por taxonomistas, cerca de 40.000 espécies de aranhas, e 109 famílias [21]. Isso é impressionante se levarmos em conta que existem apenas cerca de

¹Fibra sintética de aramida desenvolvida em 1965 pela empresa DuPont. Por ser muito leve e resistente, o Kevlar é usado na fabricação de cintos de segurança, coletes à prova de balas etc.

4 mil espécies diferentes de mamíferos. No entanto, há controvérsias dentro da comunidade científica a respeito de como todas essas famílias devem ser classificadas, como evidenciado pelas mais de 20 diferentes classificações que têm sido propostas desde 1900 [22]. Essas divergências, aliadas ao baixo investimento em pesquisas exploratórias em busca de novas espécies, faz com que se conheça poucas espécies de aranhas. Apesar de o número conhecido ser de cerca de 40 mil espécies, estimativas otimistas, ou seja, estimativas de pesquisadores que nivelam por baixo esse número, apontam para pelo menos mais 60 mil espécies desconhecidas de aranhas, totalizando cerca de 100 mil espécies!

Com relação à anatomia das aranhas, podemos listar um conjunto básico de características que praticamente todas as espécies compartilham: elas possuem oito pernas, formadas por sete segmentos cada; alimentam-se principalmente de insetos; podem injetar veneno na presa; são capazes de produzir seda; têm um par de pequenos apêndices na cabeça chamados pedipalpos; seus corpos são divididos em duas seções, o cefalotórax e o abdômen, unidos pelo pedicelo. O cefalotórax, a fusão da cabeça com o tórax, distingue aranhas de insetos, que possuem cabeça, tórax e abdômen separados [20].

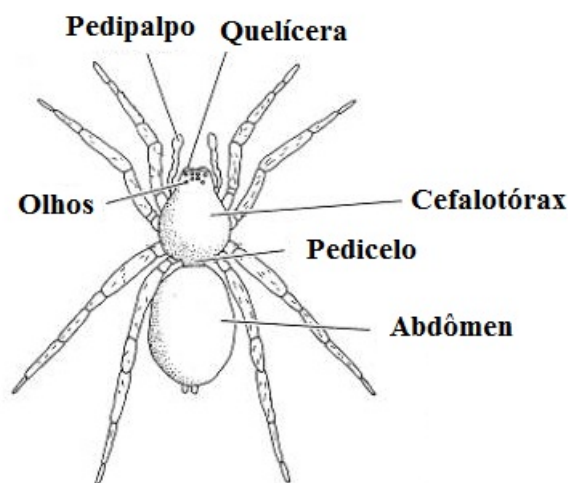


Figura 2.1 Divisão anatômica de uma aranha. O cefalotórax é separado do abdômen por uma pequena seção cilíndrica, denominada de pedicelo (imagem retirada de [23]).

Apesar de possuir um sistema nervoso relativamente simples, uma aranha é capaz de realizar tarefas complexas, como atacar presas e tecer seda para várias finalidades [20]. Além disso, elas são cobertas por pêlos sensíveis que são capazes de detectar pequenas vibrações, fazendo do tato, e não da visão, seu principal sentido, apesar de a maioria das aranhas possuir múltiplos

pares de olhos [20].

Outro aspecto que merece destaque nas aranhas é sua capacidade de andar por superfícies lisas e verticais. Isso se deve ao fato de suas pernas serem cobertas por vários pêlos grossos e, cada pêlo por sua vez, é coberto por pequenas estruturas conhecidas como "pés microscópicos". Esses "pés" possuem pequenas saliências que se agarram às superfícies como se fossem ganchos, fazendo das aranhas exímios escaladores [20].

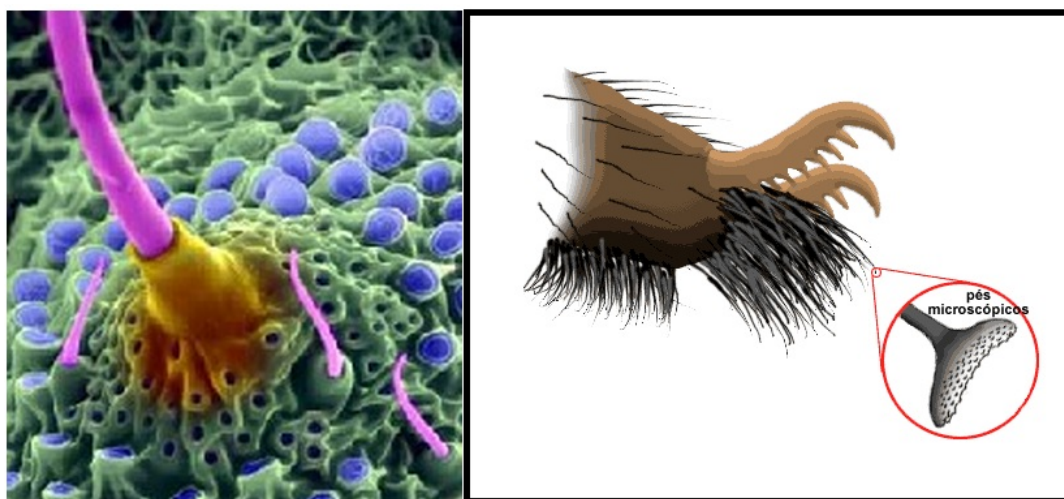


Figura 2.2 À esquerda, imagem de um pêlo sensível de aranha obtida em um microscópio eletrônico de varredura. À direita, ilustração representando a extremidade de uma perna de aranha com os grossos pêlos. Ainda na imagem da direita, temos um zoom na extremidade de um dos pêlos mostrando um dos "pés" microscópicos (imagens retiradas de [20]).

2.2 As teias

2.2.1 Fiando a seda

Todas as aranhas possuem a capacidade de produzir seda, que é utilizada para diversos fins, como proteger os ovos, como modo de locomoção através de fios-guia, como substrato para a deposição do esperma que será usado para o preenchimento dos órgãos de cópula dos machos e como meio de comunicação [24]. No entanto, a finalidade mais conhecida dos fios de seda é como matéria-prima para a construção de teias de captura de presas.

A seda produzida por aranhas é composta por proteínas fibrosas que contêm sequências de aminoácidos altamente repetitivas e é armazenada no corpo das aranhas em forma líquida,

adquirindo a conformação de fibra apenas quando é expelida pelas fiandeiras localizadas no abdômen [24]. Quando expelida, a seda se solidifica pela ação de dois fatores principais: o contato com ar e com os pêlos das pernas traseiras. Além disso, as fiandeiras controlam a grossura de a velocidade da seda expelida.

Observando a estrutura molecular dos fios de seda, percebe-se que são formados por dois principais tipos de aminoácidos: os aminoácidos na configuração- α , ou α -hélice, que são responsáveis pela alta elasticidade dos fios e; os cristais de aminoácidos na configuração- β , ou folha- β , que garantem alta resistência mecânica aos fios. São essas duas características, a resistência e a elasticidade, que tornam tão eficientes as armadilhas construídas com esse material [24].

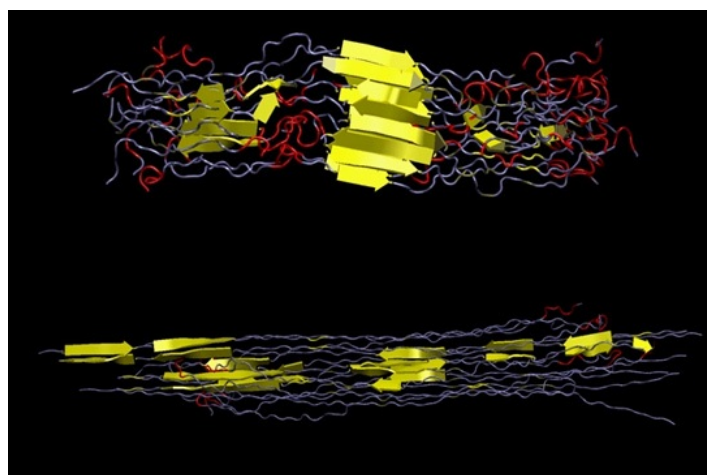


Figura 2.3 A ilustração de cima mostra a estrutura molecular da seda produzida por aranha, no seu estado natural, sem carga mecânica aplicada, mostrando as cadeias de aminoácidos na configuração- α (linhas finas e claras) e nanocristais na configuração- β (linhas espessas amarelas). A ilustração inferior mostra uma vista da estrutura molecular de seda sob tensão extrema, mostrando como as cadeias de proteínas se desenrolam sob estiramento (imagem retirada de [25]).

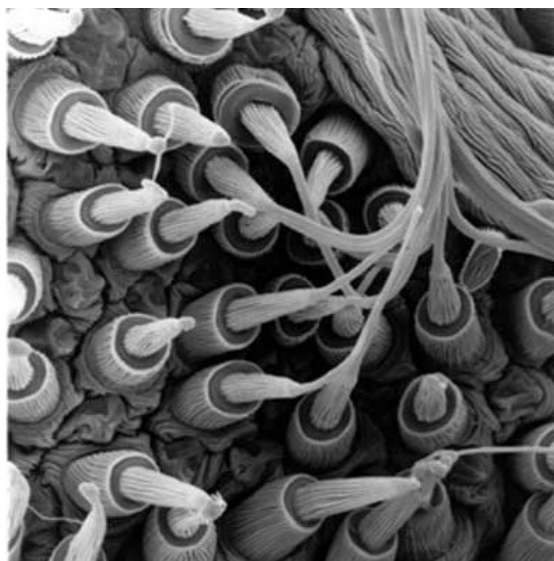


Figura 2.4 Imagem das fiandeiras de uma aranha obtidas em um microscópio eletrônico de varredura. Perceba que um único fio de seda pode ser formado por vários outros fios de menor espessura (imagem retirada de [26]).

2.2.2 Tipos de teias

Algumas aranhas produzem fios de seda com uma substância adesiva para a captura de presas, no entanto, essa não é a única forma de as aranhas prenderem suas presas às teias. Existe ainda um outro tipo de fio, produzido por aranhas que apresentam um conjunto de fiandeiras modificadas (o cribelo), capaz de reter as presas sem a ajuda de nenhum componente viscoso. A superfície dos fios cribelados é composta por milhares de fibrilas proteicas emaranhadas, sustentadas por um par de fibras axiais. Esse complexo de fibrilas é responsável pela retenção das presas [24]. Assim, os fios de seda podem ser classificados como produzidos por aranhas ecribeladas e cribeladas.

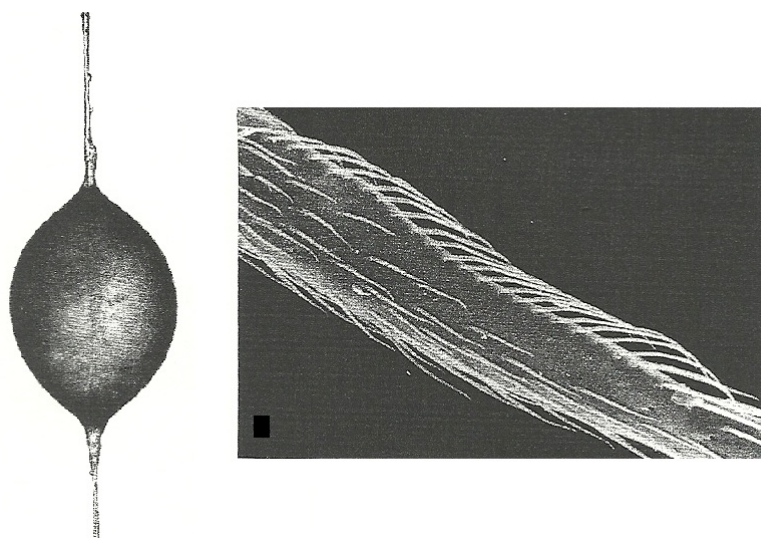


Figura 2.5 À esquerda temos um fio de teia produzido pela aranha *Helvibis longicauda* (Theridiidae), coberto por uma gotícula de substância adesiva, enquanto à direita temos um calamistro de *Philoponella* sp., uma fila de cerdas localizadas no metatarso da perna IV, usada para manipulação dos fios produzidos no cribelo (imagens retiradas de [24]).

Já as teias, quanto ao seu formato, aparecem em duas principais classificações: as teias orbiculares e as irregulares. As orbiculares são as mais conhecidas e, na escala evolutiva, foram as primeiras a aparecer. Já as irregulares costumam ter um aspecto desorganizado e tridimensional.



Figura 2.6 À esquerda, teia orbicular construída pela aranha *Mangora gibberosa* (imagem retirada de [27]). As teias orbiculares possuem esse formato em espiral em duas dimensões. À direita, uma teia em formato irregular tecida pela aranha *Chrysso* sp. (Theridiidae) (imagem retirada de [28]).

2.2.3 Tecendo a teia

Mas afinal, quais as etapas envolvidas na construção de uma teia? Como a aranha faz para fixar o primeiro fio entre dois galhos de árvore, por exemplo? Tentaremos responder essas perguntas analisando a construção e arquitetura das teias orbiculares.

Inicialmente, a aranha permanece imóvel sobre um ponto elevado enquanto produz um fio, que será levado pelo vento até tocar outro ponto da vegetação (Figura 2.7 A). A aranha então utiliza este fio para percorrer a distância entre os dois pontos que constituirão as bases de fixação superior da teia. Enquanto se desloca, vai produzindo um fio-guia e recolhendo o fio inicialmente depositado até atingir aproximadamente a metade do comprimento entre os dois pontos (Figura 2.7 B). Neste local, o fio-guia é conectado ao restante do primeiro fio e a aranha desce até um ponto de fixação localizado logo abaixo (Figura 2.7 C). A remoção de parte do fio original e deposição de um novo fio com comprimento um pouco maior permite o deslocamento do ponto central para baixo, formando um Y.

As próximas etapas são a adição de novos raios e dos fios que farão parte do quadro. Para isso, a aranha move-se do ponto 3 para o ponto 1 enquanto produz um novo fio. Este fio é fixado ao ponto 1 e a aranha retorna em direção ao centro, sempre deixando um fio atrás de si. Depois de percorrer parte da distância de volta entre 1 e 3, a aranha fixa o fio que está produzindo ao fio produzido anteriormente e continua seu caminho até o centro e, então, ao ponto 2. Com isso são formados simultaneamente um novo raio e o fio ponte, constituinte do quadro. Esses fios que prendem a estrutura da teia na vegetação são chamados de fios de sustentação (Figura 2.7 D). Um padrão de movimentação semelhante é utilizado para finalizar a construção do quadro. Os raios adicionais são então construídos da seguinte forma: a aranha utiliza um raio já existente como guia enquanto desloca-se do centro para a periferia da teia; durante seu deslocamento ela tece um novo fio (raio temporário), que é momentaneamente preso a uma nova posição do quadro; este fio é então cortado e substituído pelo raio permanente, que é produzido enquanto a aranha movimenta-se novamente para o centro (Figura 2.7 E). Durante a etapa de construção dos raios, a aranha frequentemente realiza movimentos circulares no centro da teia, possivelmente para determinar a posição ideal para fixação do próximo raio, de modo a estabilizar a tensão ao longo da teia.

Após a fixação dos raios, a aranha continua realizando movimentos circulares em torno do centro (Figura 2.7 F). Estes movimentos vão aumentando de amplitude e originam a espiral auxiliar. Essa estrutura é tecida do centro para as bordas da teia e fixada em todos os raios previamente instalados (Figura 2.7 G), sendo utilizada como guia durante a construção da espiral

de captura. Esta última, composta pelos fios adesivos, é tecida da periferia para o centro da teia. A aranha segue realizando movimentos circulares, utilizando a primeira perna para certificar-se da posição do raio seguinte e a quarta perna para puxar o fio da fiandeira e fixá-lo ao raio imediatamente anterior à posição do corpo. O sentido de rotação, entretanto, é frequentemente alterado, originando os chamados pontos de virada. Ao longo de todo esse processo, a espiral auxiliar é removida. A fixação da espiral de captura é interrompida pouco antes de atingir o centro, o que resulta em um espaço sem fios adesivos, denominado "zona livre".

Após tecer a espiral de captura, a teia está finalmente pronta e a aranha assume sua posição no centro, aguardando a interceptação de presas (Figura 2.7 H). Este é um modelo simplificado da construção de uma teia orbicular, baseado principalmente em observações realizadas com a aranha *Araneus diadematus*. Várias etapas da construção (especialmente os estágios iniciais), entretanto, variam muito entre espécies, podendo ser bem mais complexas que o modelo descrito acima [24].

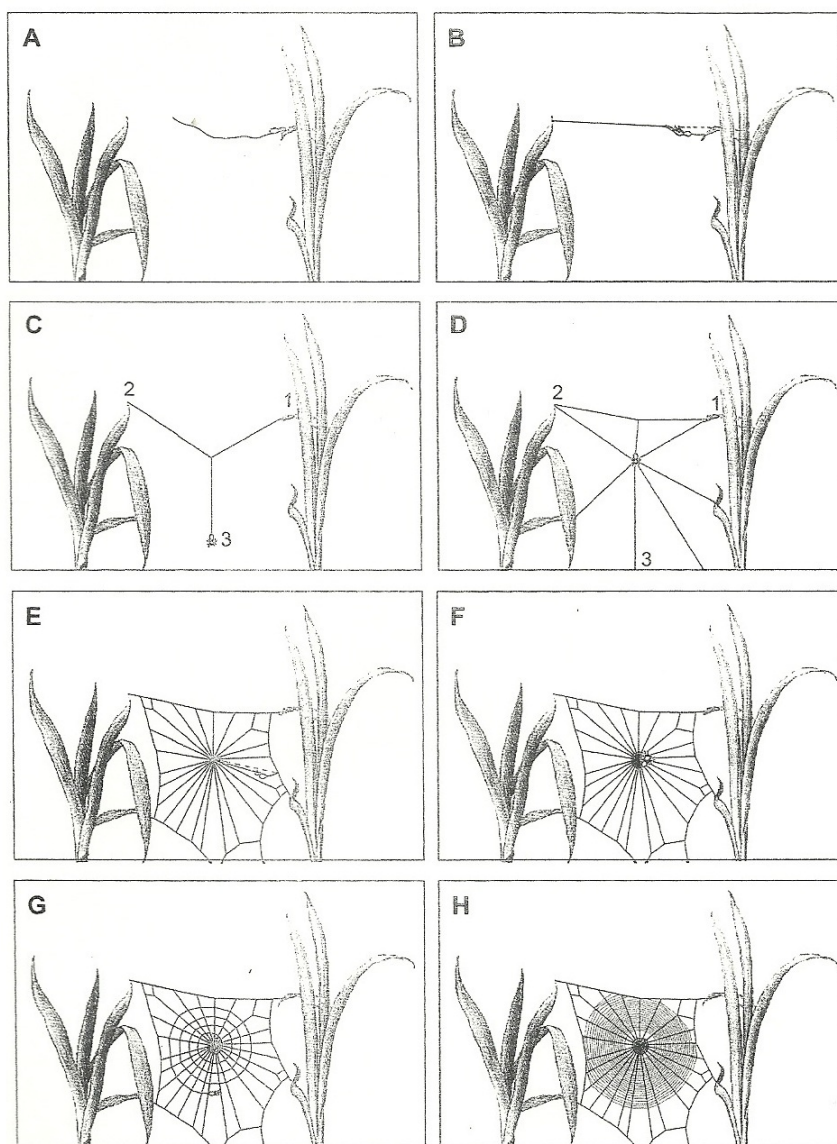


Figura 2.7 Principais etapas da construção de uma teia orbicular. Em (A) e (B) a aranha produz um fio ligando dois pontos (1 e 2) na vegetação. Em seguida (C), ela produz os primeiros fios radiais e o centro da teia ao fixar um segundo fio ao ponto 3, tensionando o primeiro. Novos fios radiais são adicionados ao mesmo tempo em que a aranha constrói os fios do quadro externo e os fios de sustentação da teia (D e E). Terminada a estrutura básica da teia, a aranha adiciona uma espiral de fios secos, movendo-se do centro para a periferia da teia (F e G). A etapa final consiste na remoção da espiral seca, ao mesmo tempo em que a aranha adiciona uma espiral de fios adesivos (H), movendo-se da periferia ao centro da teia (imagem retirada de [24]).

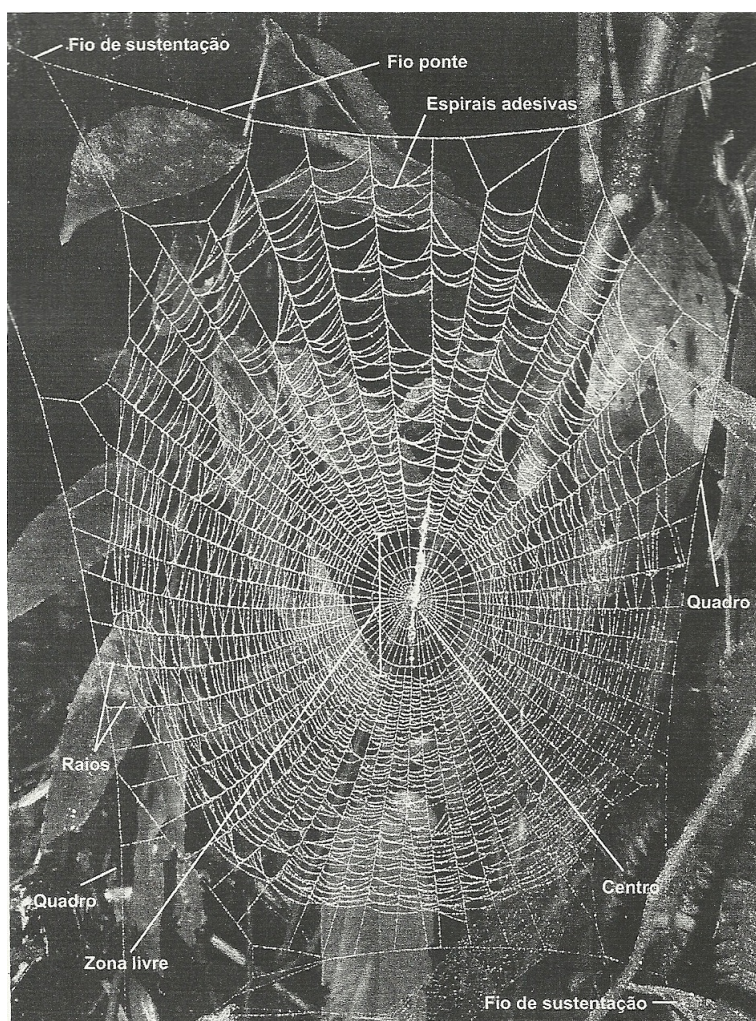


Figura 2.8 Teia orbicular construída pela aranha *Cyclosa fililineata* (Araneidae), mostrando seus principais componentes estruturais. Foto: M. O. Gonzada (imagem retirada de [24]).

Como descrito acima, notamos que a influência do vento é imprescindível para a fixação do primeiro fio. No entanto, surge a seguinte pergunta: em ambientes sem vento, como no interior de uma casa ou garagem, como a aranha consegue fixar esse primeiro fio? Em busca da resposta pesquisei em alguns livros técnicos e sites e não obtive sucesso (em todos, a descrição o processo leva em conta o fator do vento). Então, resolvi observar uma aranha² tecendo sua teia em um ambiente ausente de vento. A Figura 2.9 mostra como essa aranha fixa o primeiro fio em ambientes fechados. Vamos supor que a aranha queira fixar o primeiro fio nos pontos A e B e que inicialmente ela se encontre em A (Figura 2.9-I). Ela então tece o início do fio, o fixa

²A aranha observada é da mesma espécie da aranha que teceu as teias utilizadas nos estudos dos capítulos 3, 4 e 5, e o ambiente ausente de vento foi o corredor que dá acesso à oficina mecânica do DF-UFPE.

em A e caminha em direção à B, passando por C. Enquanto caminha, a aranha vai tecendo mais seda para aumentar o comprimento do fio, que está fixo em A, até chegar ao ponto B (Figura 2.9-II). Chegando em B, ela estica o fio, ingere o excesso e o fixa no ponto B, finalizando o processo de fixação do primeiro fio em ambientes ausentes de vento (Figura 2.9-III). A partir daí o processo de construção da teia é semelhante ao descrito anteriormente. É pertinente mencionar o fato de a aranha observada por mim, ter levado cerca de 30 minutos para construir sua teia, que tinha um formato triangular com aproximadamente 15 cm de lado.

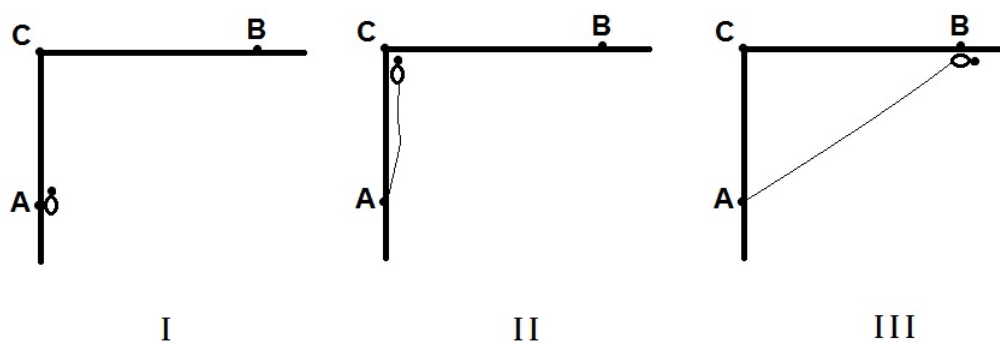


Figura 2.9 Etapas envolvidas na construção e fixação do primeiro fio em um ambiente ausente de vento. A aranha fixa a extremidade do fio em A e caminha em direção à B (I) ao mesmo tempo em que tece mais seda para aumentar o comprimento do fio (II). Ao chegar em B ela estica o fio, ingere o excesso e o fixa, finalizando o processo (III).

CAPÍTULO 3

Relação massa - tamanho

*"Will you walk into my parlour?", said a spider to a fly:
"Tis the prettiest little parlour that ever you did spy".*

—MARY HOWITT (1799-1888) (The Spider and the Fly, in Sketches of
Natural History (1834))

Neste capítulo descrevemos o processo de coleta e classificação das amostras de aglomerados obtidos a partir de teias de aranha, e investigamos a relação massa - tamanho obtendo o expoente crítico dessa relação. Mas antes, vamos fazer uma breve excursão por fios amassados e encapsulamento de DNA para melhor contextualizar o capítulo.

3.1 Introdução

3.1.1 Fios amassados

Os problemas de empacotamento de arames em cavidades apresentam características consideravelmente diferentes quando amassados em duas ou em três dimensões. A formação de nós [29], por exemplo, só aparece no caso tridimensional, uma vez que em duas dimensões os fios não podem se cruzar.

No entanto, podemos citar a formação de laços como sendo a principal semelhança entre o empacotamento de fios nas dimensões citadas acima. No processo de injeção do arame em uma cavidade qualquer, ocorrem encontros arame-cavidade e arame-arame, fazendo surgir curvas no fio (condensação de energia elástica [30]) e, com a continuação da injeção, aparecerão laços que se formam com o encontro arame-arame (Figura 3.1). O empacotamento continuará até que não se consiga injetar mais fio. Esse limite recebe o nome de empacotamento rígido (*jamming*) [31].

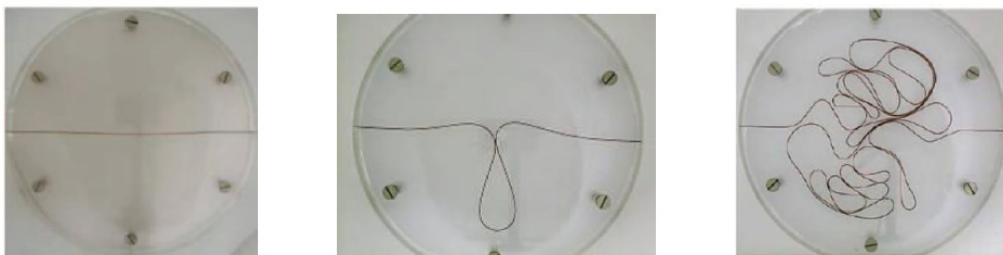


Figura 3.1 Primeiras etapas do processo de confinamento de um fio de cobre em duas dimensões (imagens retiradas de [31]).

Em cavidades bidimensionais (dimensão euclidiana onde o sistema está mergulhado $D_E = 2$), encontra-se para o expoente massa-tamanho o valor de $D = 1,8 \pm 0,1$ (dimensão fractal) [32] e [33]. Neste caso, é interessante notar que o expoente não é afetado pela força nem pela velocidade de injeção do fio na cavidade, assim como no problema de superfícies amassadas o expoente não varia com a força com que as superfícies são amassadas [3].

No início da década de 90 emergiram experimentos de amassamento de fios em três dimensões com o empacotamento manual de fios de solda de diversos comprimentos e diâmetros, gerando amostras aproximadamente esféricas. O expoente da relação massa-tamanho nesse caso vale $D = 2,75$ (não há referência ao erro dessa medida no artigo) como mostrado na Figura 3.2. Nesses experimentos, as condições de contorno são variáveis, pois o arame é amassado com as mãos, que não oferecem limites fixos [34].

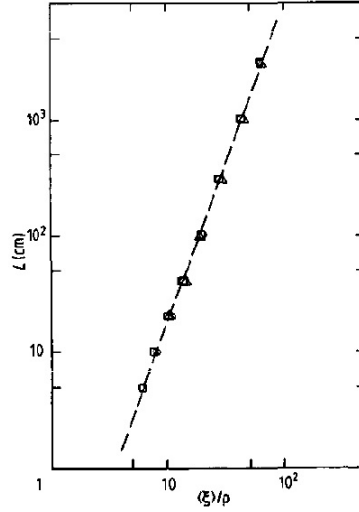


Figura 3.2 Relação massa-tamanho $L = 0,032 \cdot (\langle \xi \rangle / \rho)^{2,75}$ obtido em [34] para o empacotamento manual usando arame de solda, com $\langle \xi \rangle$ representando a média de sete medidas do diâmetro realizada em sete amostras e ρ o diâmetro do arame.

Em [35] foi realizado experimento semelhante ao realizado em [34] e o expoente massa-tamanho encontrado foi de $D = 2,41 \pm 0,06$. Essa diferença de resultado entre os dois experimentos pode ser explicada pelo fato de o arame utilizado em [35] ser menos plástico que o utilizado em [34], dificultando a ocupação do espaço pelos laços.

Utilizando condições de contorno fixas, encontra-se a relação massa-tamanho $M \sim R^D$, com $D = 2,7 \pm 0,1$, para cavidades esféricas [36], e $D = 2,34 \pm 0,06$ para cavidades cilíndricas [35]. Esses resultados são praticamente idênticos aos resultados dos experimentos com condições de contorno variáveis discutidos anteriormente. Vale observar que todos os experimentos mencionados até aqui foram realizados utilizando as mãos como agente provedor da força de injeção do fio na cavidade. No entanto, simulações numéricas e experimentos utilizando cilindros em rotação para injetar o fio (ao invés das mãos) em cavidades esféricas, resultaram $D = 2,62$ (não há referência ao erro dessa medida no artigo) como expoente da relação massa-tamanho [37].

Os expoentes discutidos até agora se mostraram independentes não só da maneira como se injeta o fio na cavidade (se com as mãos ou com cilindros em rotação) como também da velocidade de injeção.

3.1.2 DNA compactado em cápsula viral

3.1.2.1 O DNA

A descoberta da molécula de DNA aconteceu em 1869, com a realização de experimentos feitos pelo bioquímico suíço Friedrich Miescher [38]. O próprio Miescher supôs que a recém-descoberta molécula teria algum papel na transmissão genética, mas logo desistiu da ideia, pois acreditava-se que a informação genética era transmitida por proteínas. Essa crença foi derrubada em 1952 (quase meio século após a descoberta do DNA) por Alfred Hershey e Martha Chase através de experimentos com o vírus bacteriófago T2. No entanto, os experimentos de Hershey e Chase não foram bem aceitos pelos cientistas da época, que se convenceram um ano depois, quando James D. Watson e Francis Crick publicaram a hipótese da dupla-hélice em 1953. A partir daí apareceram diversos estudos sobre as propriedades físicas e químicas dessa elegante molécula.

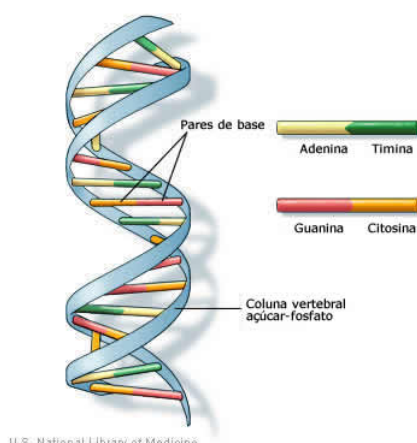


Figura 3.3 Estrutura do DNA e suas bases nitrogenadas (imagem retirada de [39]).

3.1.2.2 O vírus

Os vírus são formados basicamente pelo material genético (DNA ou RNA) enclausurado por uma cápsula proteica que pode ser envolvida ou não por um envelope constituído por uma bicamada lipídica. Por não possuírem nem organelas nem metabolismo quando não estão associados à células hospedeiras, os vírus não são considerados organismos vivos por alguns cientistas, embora esses sejam minoria.

A grande maioria dos vírus apresenta geometria icosaédrica, dentre os quais destacam-se

os bacteriófagos por serem os mais estudados na literatura e justamente por isso, a maior parte das informações contidas nessa dissertação será relativa a elas.

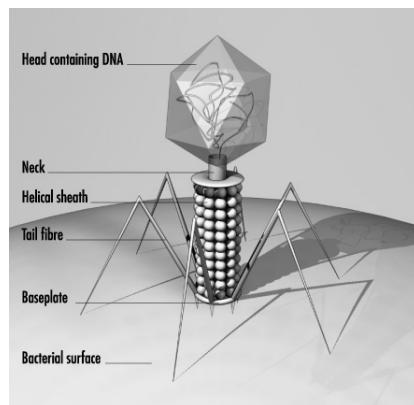


Figura 3.4 Estrutura do vírus bacteriófago T4 (imagem retirada de [40]).

3.1.2.3 Empacotamento do DNA em uma cápsula viral

A partir do momento em que foi mostrado que, durante o processo de replicação no ciclo de vida dos vírus, as cápsulas proteicas eram formadas vazias e o DNA viral era levado e empacotado através da casca durante o processo de replicação no ciclo de vida do vírus, houve um grande interesse da comunidade científica para o estudo do processo de empacotamento do DNA.

Não se sabe ao certo como a longa molécula de DNA se acomoda na cápsula viral, mas diversos modelos tentam explicar os resultados obtidos através de imagens de cristalografia, raios X e outras técnicas de imagens bem como as propriedades físicas envolvidas nos processos de empacotamento e ejeção do DNA. Porém nenhum dos modelos conseguiu ser consistente com todos os dados obtidos dos diversos vírus conhecidos, fazendo do empacotamento do DNA um problema em aberto.

Na tentativa de obter um insight sobre o problema, M. A. F. Gomes, *et al*, utilizou dados do National Center for Biotechnology com 45 vírus diferentes, independentes do tipo de hospedeiro, e obteve a relação entre o comprimento do DNA dentro da cápsula viral e o diâmetro dessa cápsula, encontrando $D = 1,8 \pm 0,2$ para o expoente da relação massa-tamanho [35], como mostrado na Figura 3.5.

Esse resultado é muito interessante por dois motivos. Primeiro, porque sugere que o material genético viral (DNA) se encontra de maneira quase-bidimensional dentro do ambiente

tridimensional das cápsulas virais e segundo, porque o expoente da relação massa-tamanho encontrado é basicamente o mesmo dos experimentos com arames amassados em cavidades bidimensionais [31], [32] e [33].

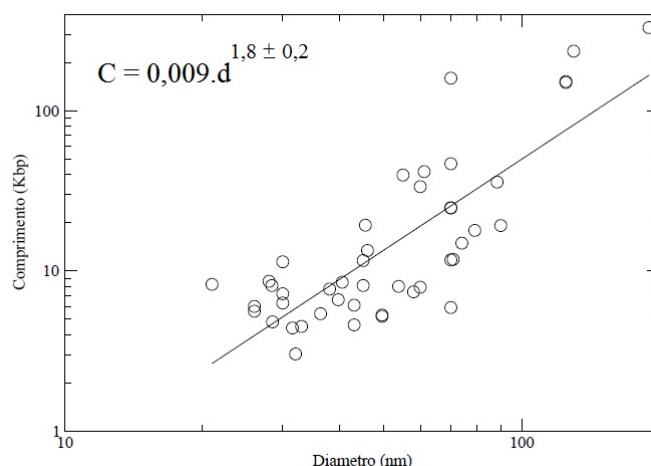


Figura 3.5 Dependência do comprimento do DNA, medido em unidades de kbp (bp - base par), com o diâmetro da cápsula viral para 45 espécies de vírus diferentes [35].

3.2 Coleta das amostras de teia de aranha

O problema da falta de locais apropriados para o depósito e reciclagem de mobília antiga (mesas, cadeiras etc) e principalmente lixo eletrônico, acomete praticamente todas as esferas da sociedade moderna. Para se ter uma ideia, somente no Brasil, o número chega a 500 mil toneladas de sucata eletrônica por ano [41]. Órgãos públicos sofrem mais ainda com esse problema, uma vez que o lixo produzido é um patrimônio tombado pela União e por isso, requer mais burocracia para seu descarte.

No entanto, foi graças à existência desse problema que foi possível realizar a coleta das amostras de teia de aranha de maneira extremamente prática. As amostras foram coletadas no corredor que dá acesso à oficina mecânica do DF-UFPE, um lugar que abriga desde peças antigas de equipamentos laboratoriais a mesas, cadeiras e computadores antigos e por isso, constitui um ambiente propício à manutenção da vida de uma aranha e de vários insetos (principal alimento das aranhas).



Figura 3.6 Teias de aranha construídas em sucatas acumuladas no corredor de acesso à oficina mecânica do DF-UFPE.

Aparentemente, esse corredor era habitat de apenas uma espécie de aranha (que foi a escolhida como objeto do nosso estudo). Levamos a aranha para um especialista, o estudante de mestrado do CCB-UFPE (Centro de Ciências Biológicas da UFPE) Arthur Alvaro Costa Silva Filho, que a identificou como pertencente à família Uloboridae. Essa aranha faz parte do grupo dos cribelados, que produz uma teia orbicular com um fio bastante pegajoso e que faz com que a estrutura da teia pareça desorganizada. Arthur explicou que seria trabalhoso identificar o gênero e a espécie dessa aranha devido a problemas relacionados à taxonomia de aranhas. Em resumo, mesmo que ele conseguisse identificar o gênero e a espécie, outro pesquisador poderia contestar essa identificação alegando que a aranha pertence a outro gênero e espécie, pois a falta de estudo sobre esses animais acaba gerando ambiguidades no momento da identificação.



Figura 3.7 Na foto da esquerda temos a aranha *Zosis geniculatus* da família Uloboridae (imagem retirada de [42]) e na foto da direita a aranha usada na nossa pesquisa, sem identificação de gênero e espécie, mas também da família Uloboridae.

Como mencionado no capítulo 2, ao contruir sua teia, a aranha prende a estrutura com fios geralmente mais grossos chamados de fios de sustentação. Ao cortar esses fios, a estrutura

como um todo tende, devido à forças entrópicas, a se compactar. Na confecção das amostras utilizamos várias estruturas de teia e as empacotamos manualmente até que se formasse uma espécie de novelo quase esférico que chamamos de aglomerado de fios de seda de teias de aranha, ou simplesmente aglomerado. Esse procedimento pode ser repetido para se conseguir amostras cada vez maiores. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em recipientes de plástico tampados.

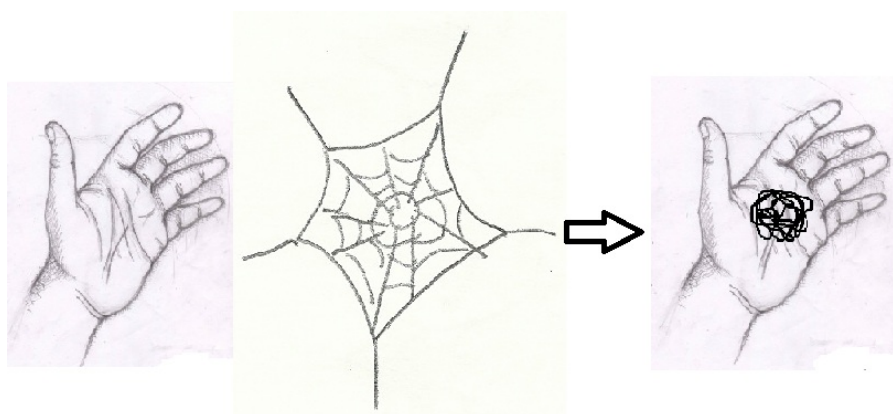


Figura 3.8 Procedimento utilizado para a coleta de amostras de aglomerados de fios de seda de teias de aranha. Delicadamente retiramos a teia com uma das mãos e a empacotamos manualmente até que ela adquirisse uma forma quase esférica. Para obtenção de amostras maiores, repetimos iterativamente esse procedimento.

3.3 Classificação das amostras

As amostras foram classificadas em dois tipos: as limpas e as sujas. As amostras limpas foram aquelas em que visualmente os fios de seda eram claros e aparentemente novos e que, quando foram coletadas, ainda eram habitadas pela aranha construtora, enquanto as amostras sujas foram coletadas de teias que possuíam um aspecto amarronzado e que já tinham sido abandonadas pela aranha.

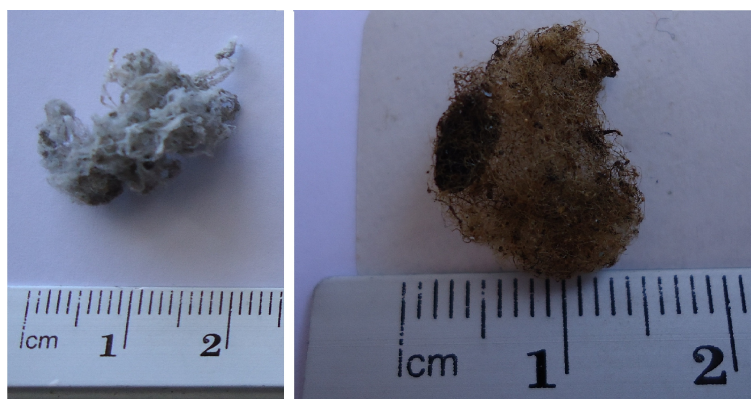


Figura 3.9 A foto da esquerda representa uma típica amostra classificada como limpa, enquanto a da direita representa uma amostra suja.

Dentro das amostras limpas houve 4 subclassificações quanto à forma como foram empacotadas manualmente: as amostras menos compactadas, que foram empacotadas suavemente e que quase não houve aplicação da força das mãos; as amostras mais compactadas, que receberam uma força das mãos maior que na confecção das amostras menos compactadas; as amostras intermediárias, na qual a força aplicada pelas mãos tinha intensidade entre a força utilizada nas amostras menos e mais compactadas; e finalmente as amostras mistas, que foram produzidas aleatoriamente, isto é, sem a preocupação com a força impressa pelas mãos no processo de empacotamento. A Figura 3.10 ilustra amostras típicas de cada uma das 4 subclassificações. Note que, aparentemente não há muitas diferenças entre elas.



Figura 3.10 As fotos ilustram típicas amostras de cada uma das subclassificações. Da esquerda para direita temos: uma amostra menos compactada, uma mais compactada, uma intermediária e uma mista. Perceba que, visualmente, não há diferenças significativas entre elas.

3.4 Relação massa-tamanho

Após a coleta e classificação das amostras, aferimos a massa de cada uma delas com uma balança de precisão. Realizamos 7 medidas diferentes do diâmetro e calculamos o diâmetro médio como sendo a média aritmética das 7 medidas realizadas sobre uma amostra. O diâmetro médio foi designado pela letra grega Φ .

No total, tivemos 5 amostras de diferentes tamanhos classificadas como sujas e 26 classificadas como limpas. Dessas 26, 6 pertenciam à subclassificação menos compactada, 6 à mais compactada, 4 à intermediária e 10 à mista.

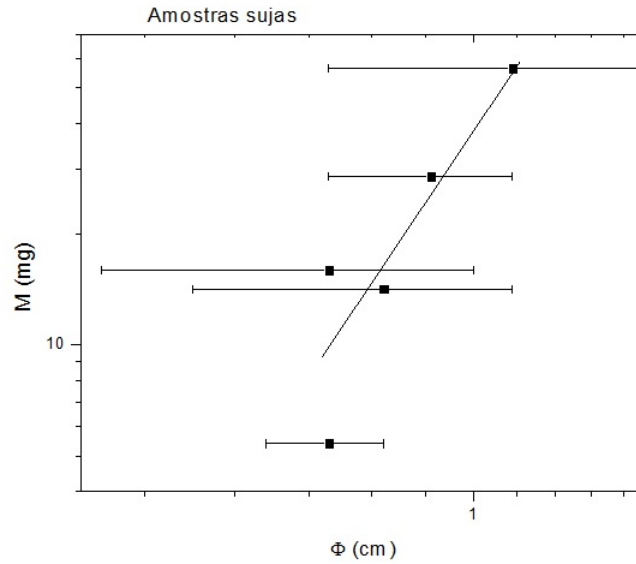


Figura 3.11 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 5 amostras sujas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 4 \pm 1$ com um coeficiente de correlação de 0,73.

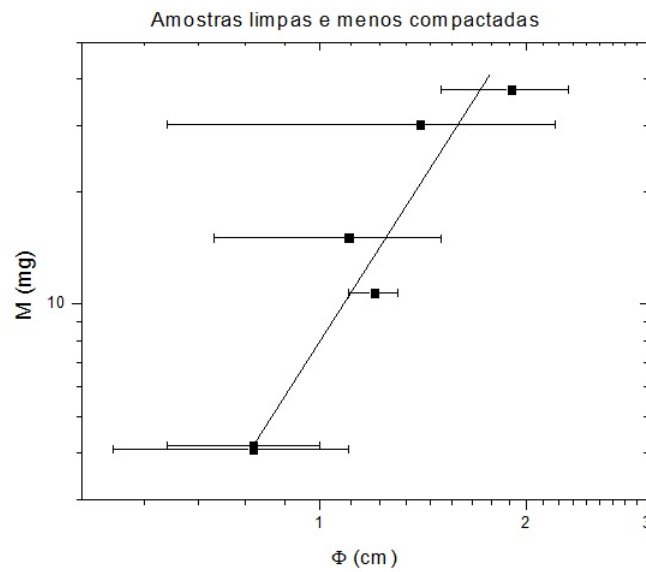


Figura 3.12 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 6 amostras limpas e subclasificadas como menos compactadas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,4$ com um coeficiente de correlação de 0,89.

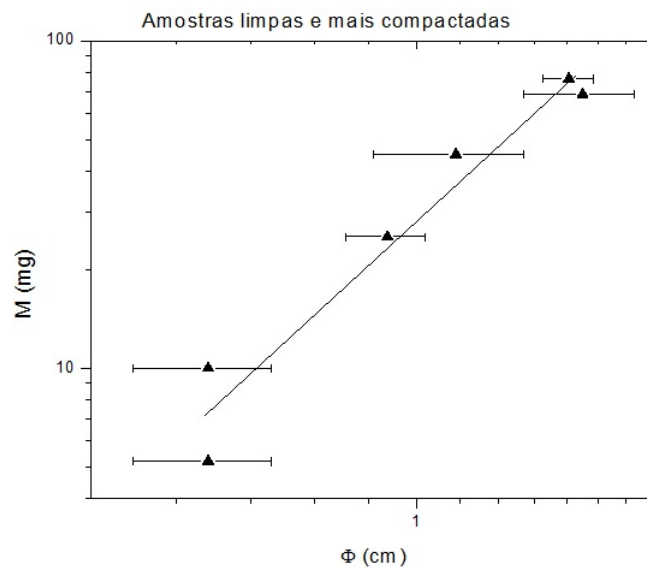


Figura 3.13 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 6 amostras limpas e subclasificadas como mais compactadas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,6 \pm 0,3$ com um coeficiente de correlação de 0,94.

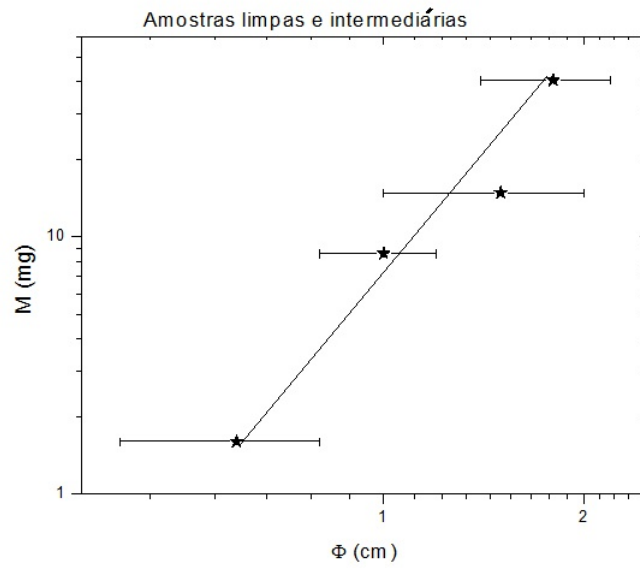


Figura 3.14 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 4 amostras limpas e sub-classificadas como intermediárias. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,4$ com um coeficiente de correlação de 0,95.

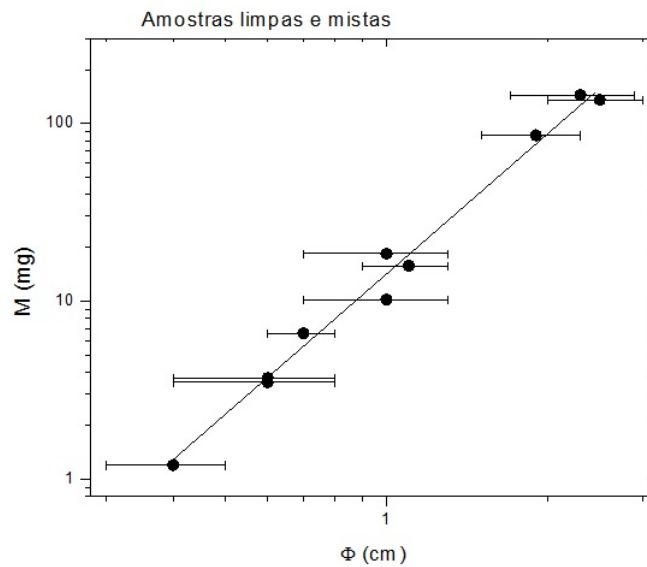


Figura 3.15 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ para as 10 amostras limpas e subclassificadas como mistas. Da relação $M \sim \Phi^D$ encontramos $D = 2,6 \pm 0,1$ com um coeficiente de correlação de 0,99.

Nota-se que, dentro da classificação das amostras limpas, os valores de D , expoente da

relação massa-tamanho, são bastante próximos, enquanto que, seu valor diverge muito para as amostras sujas, ou seja, $D > 3$. Essa divergência é ligada à pequena variabilidade nos diâmetros considerados: enquanto $\Phi_{\text{maximo}}/\Phi_{\text{minimo}}$ vale 1,5 para as amostras sujas, varia de 2,3 a 5,6 para as limpas. Além disso, diferentes concentrações de sujeira (externa ao material biológico da teia) em diferentes amostras contribuíram para a observação do expoente D alcançar um valor maior que 3 no caso das amostras sujas. Portanto, daqui pra frente focaremos mais nas amostras limpas.

Classificação das amostras	D
Sujas	4 ± 1
Limpas e menos compactadas	$2,7 \pm 0,4$
Limpas e mais compactadas	$2,6 \pm 0,3$
Limpas e intermediárias	$2,7 \pm 0,4$
Limpas e mistas	$2,6 \pm 0,1$

Tabela 3.1 Valor do expoente massa-tamanho D para cada uma das classificações de amostras.

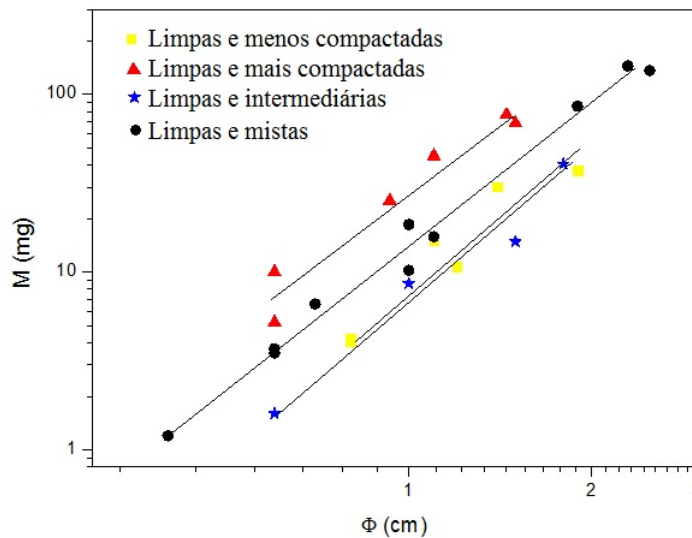


Figura 3.16 Gráfico log-log entre a massa M e o diâmetro médio Φ das amostras limpas separadas pelas respectivas subclassificações.

Da relação massa-tamanho $M \sim \Phi^D$ podemos escrever a igualdade $M = C \cdot \Phi^D$, na qual C pode ser interpretado como uma constante que leva em conta a força ou pressão exercida pelas

mãos no ato de empacotar as teias. Tendo em vista essa igualdade, torna-se natural a ideia de normalizar o gráfico da Figura 3.16 pela respectiva constante C , que é diferente para cada subclassificação das amostras limpas. Assim, podemos obter um único expoente D , normalizado, para as amostras limpas. Procedendo dessa maneira, encontramos $D = 2,65 \pm 0,09$ (Figura 3.16). Assim, mesmo que a variabilidade de $\Phi_{\text{maximo}}/\Phi_{\text{minimo}}$ seja pequena para cada uma das quatro subclasses consideradas, quando essas são tomadas em conjunto obtemos consistentemente um mesmo valor de D dentro de uma incerteza de 3% num intervalo $\Phi_{\text{maximo}}/\Phi_{\text{minimo}}$ de 5,3.

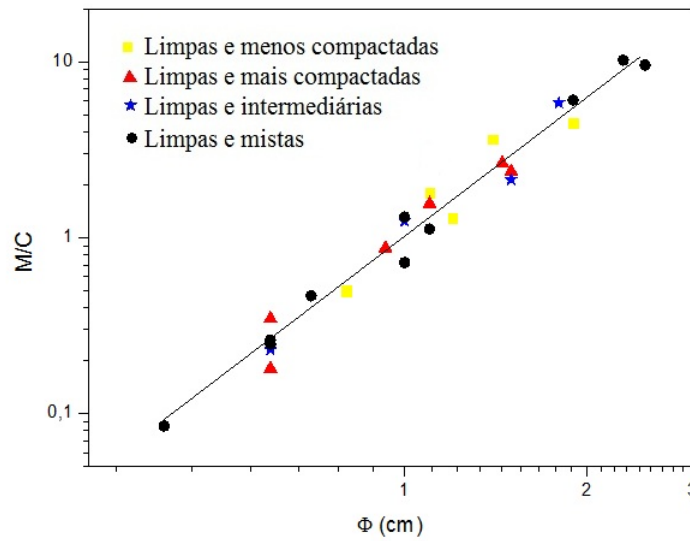


Figura 3.17 Gráfico log-log entre a razão M/C e o diâmetro médio Φ das amostras limpas separadas pelas respectivas subclassificações. Da relação $M/C = \Phi^D$ encontramos $D = 2,65 \pm 0,09$ com um coeficiente de correlação de 0,97.

Note que a densidade média dos aglomerados usados nessa dissertação tem um valor de cerca de apenas 10 vezes maior que a densidade do ar na CNTF e que, quando *in natura*, as teias possuem densidade média 100 vezes menor que o ar. Isso indica que quando a teia se desprende de um galho de árvore, por exemplo, devido a ações naturais, como um ventaval, ela possivelmente executa um movimento browniano até colidir com algo.

3.5 Relaxação do expoente da relação massa-tamanho

Após 1 ano da realização das primeiras medidas de massa M e tamanho Φ das amostras, resolvemos repetir as medidas no intuito de investigar a ocorrência da relaxação do expoente D . A princípio, podemos imaginar que após um certo tempo, a estrutura do aglomerado pudesse se reorganizar e, talvez, tentar ocupar o espaço de maneira mais homogênea.

No entanto, depois de 1 ano de pesquisa, tivemos que utilizar algumas amostras em outros experimentos (como no experimento descrito no Capítulo 4) e portanto, para a comparação, contamos com um número ligeiramente reduzido de amostras. Nas amostras sujas ficamos com 4 amostras ao invés das 5 coletadas, nas limpas e menos compactadas ficamos com 4 amostras ao invés das 6, nas limpas e mais compactadas continuamos com as 6 amostras, nas limpas e intermediárias também continuamos com as 4 e nas limpas e mistas ficamos com 4 ao invés das 10.

A Tabela 3.2 mostra a comparação entre os expoentes da relação massa-tamanho D das subclassificações das amostras limpas encontrados na época da coleta e um ano após a coleta.

Classificação das amostras	D (época da coleta)	D (1 ano após a coleta)
Sujas	4 ± 1	4 ± 1
Limpas e menos compactadas	$2,7 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,2$
Limpas e mais compactadas	$2,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,4$
Limpas e intermediárias	$2,7 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,7$
Limpas e mistas	$2,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$

Tabela 3.2 Valor dos expoentes D da relação massa-tamanho, obtidos na época da coleta das amostras e 1 ano após a coleta, para cada uma das classificações de amostras.

Mais uma vez observamos uma discrepância entre o valor de D para as amostras sujas e para as limpas.

Normalizando os dados de cada subclassificação das amostras limpas pela respectiva constante C , obtemos os gráficos mostrados na Figura 3.18.

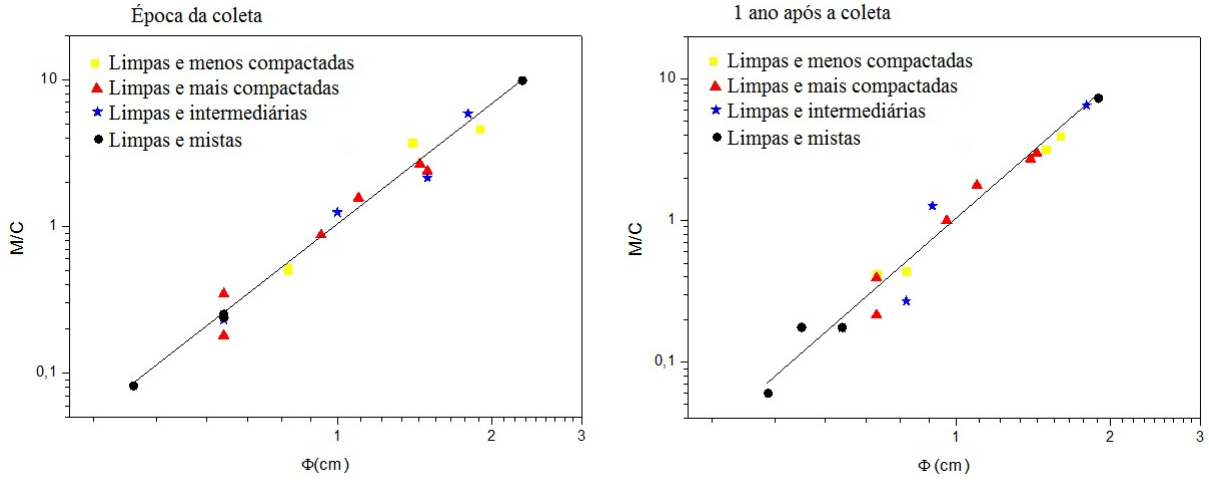


Figura 3.18 Os gráficos representam a relação entre a razão M/C e o diâmetro médio Φ em escala logarítmica das amostras limpas separadas pelas respectivas subclassificações, sendo o da esquerda realizado na época da coleta das amostras e o da direita 1 ano após a coleta. Da relação $M/C = \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,1$ para o da esquerda e $D = 3,1 \pm 0,2$, ambos com coeficiente de correlação superior à 0,95.

Após a normalização, podemos abrir mão da subclassificação e, para visualizarmos melhor o efeito da relaxação do expoente, plotamos o gráfico comparativo da Figura 3.19.

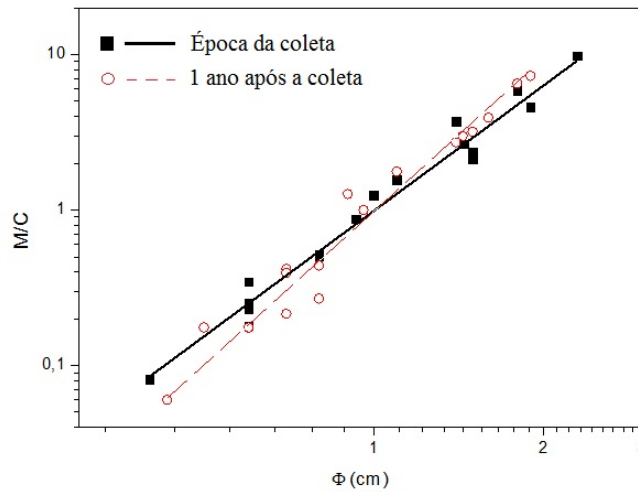


Figura 3.19 Gráfico log-log da relação entre M/C e o diâmetro médio Φ das amostras limpas na época da coleta e 1 ano após. Da relação $M/C = \Phi^D$ encontramos $D = 2,7 \pm 0,1$ para as medidas realizadas na época da coleta das amostras e $D = 3,1 \pm 0,2$ para as realizadas 1 ano após a coleta.

3.6 Discussão

O expoente da relação massa-tamanho, encontrado para as amostras limpas e frescas, com os dados normalizados, como na Figura 3.17, vale $D = 2,65 \pm 0,09$, e coincide com o valor do expoente dos experimentos e simulações realizados com fios amassados em 3D, como mencionado na introdução deste capítulo. Isso parece indicar que o problema do empacotamento de fios de seda obtidos a partir de teias de aranha frescas está na mesma classe de universalidade do problema de fios amassados em ambientes tridimensionais.

O valor de $D = 2,65 \pm 0,09$ encontrado para nosso problema, pode ser explicado através do argumento de escala descrito a seguir.

De maneira simplificada, para nosso caso de interesse, podemos dizer que a energia livre de Helmholtz¹ possui duas principais contribuições: da energia de auto-exclusão entre os fios U_{ea} e da energia elástica confinada nos fios U_e .

$$F = U - T.S, \quad (3.1)$$

na qual F , U , T e S representam respectivamente a energia livre de Helmholtz, a energia interna, a temperatura absoluta e a entropia do sistema.

A contribuição da energia elástica U_e está associada à fatores entrópicos envolvidos no empacotamento, sendo, portanto, equivalente ao termo $-T.S$ da equação (3.1). Se o fio de seda está densamente compactado numa pequena esfera, o número de estados acessíveis é baixo, resultando em uma baixa entropia; no entanto, à medida que o diâmetro cresce, o número de estados acessíveis e consequentemente a entropia, também crescem, porém, no limite do fio completamente esticado (grande diâmetro), a entropia volta a ser baixa. Podemos concluir desse raciocínio que existe um valor do diâmetro (que chamaremos de Φ_0) que torna a entropia máxima. Expandindo a função $S(\Phi)$ em torno de Φ_0 temos,

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial \Phi}\right)_{\Phi_0} \cdot (\Phi - \Phi_0) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \Phi^2}\right)_{\Phi_0} \cdot (\Phi - \Phi_0)^2 + \dots \quad (3.2)$$

Como $S(\Phi)$ é máximo em Φ_0 , então $\left(\frac{\partial S}{\partial \Phi}\right)_{\Phi_0} = 0$ e $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial \Phi^2}\right)_{\Phi_0} < 0$, logo

$$S \sim -\frac{1}{2} \cdot \left|\frac{\partial^2 S}{\partial \Phi^2}\right|_{\Phi_0} \cdot (\Phi - \Phi_0)^2 \quad (3.3)$$

¹A energia livre de Helmholtz é uma grandeza que mensura a parcela de energia interna de um sistema passível de ser utilizada na forma de trabalho. É particularmente útil na compreensão e descrição de processos isotérmicos, sendo por isso, a principal razão da sua escolha para a explicação do nosso expoente.

na qual descartamos os termos de ordem superior a 2 e a constante S_0 .

Podemos então, associar $-T.S$ com a energia elástica U_e , como mencionado acima, portanto

$$U_e = -T.S \sim \frac{k.\Phi^2}{2} \quad (3.4)$$

na qual $k = T \cdot \left| \frac{\partial^2 S}{\partial \Phi^2} \right|_{\Phi_0}$ e fizemos $(\Phi - \Phi_0) \rightarrow \Phi$.

Por outro lado, para nossos interesses, a energia interna U pode ser pensada como sendo a energia de auto-exclusão U_{ea} envolvida na interação entre dois corpos, sendo proporcional ao quadrado da densidade de massa média $\rho = M/V$, com M representando a massa e V o volume. Lembrando que $V \sim \Phi^d$, com d sendo a dimensão euclidiana na qual o sistema está submerso, podemos calcular a energia de auto-exclusão entre 2 corpos (e consequentemente a energia interna U do sistema) integrando sobre todo o volume da amostra e obtendo

$$U_{ea} = U \sim \rho^2.V \sim M^2.V^{-1} \sim M^2.\Phi^{-d} \quad (3.5)$$

Assim, substituindo (3.4) e (3.5) em (3.1) obtemos

$$F \sim M^2.\Phi^{-d} + \frac{k.\Phi^2}{2} \quad (3.6)$$

Minimizando F em relação ao diâmetro Φ , temos

$$\frac{\partial F}{\partial \Phi} = 0 \rightarrow M^2.(-d).\Phi^{-(d+1)} + k.\Phi = 0 \rightarrow M^2 \sim \frac{k.\Phi}{d.\Phi^{-(d+1)}} \sim \Phi^{d+2} \quad (3.7)$$

logo,

$$M \sim \Phi^D \sim \Phi^{\frac{d+2}{2}} \quad (3.8)$$

da qual concluímos que o expoente da relação massa-tamanho vale $D = \frac{d+2}{2}$, e que, no nosso caso em que $d = 3$ teremos $D = 2,5$, que é um valor muito próximo do encontrado ($D = 2,65 \pm 0,09$) [36].

No entanto, um argumento alternativo pode ser introduzido para obtermos um valor de D de maneira mais acurada. Se nosso sistema é (i) tênue de tal forma que a distância típica entre os fios é muito maior que a distância típica entre os primeiros vizinhos dos menores constituintes do fio (que é razoável supor) e (ii) as interações entre vizinhos ao longo das cadeias lineares decaem rapidamente, teremos então, um sistema com topologia unidimensional no qual interações de auto-exclusão entre três corpos, e não entre dois corpos como supusemos anteriormente, poderiam dominar.

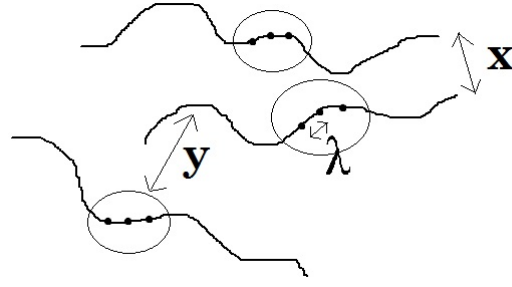


Figura 3.20 Se o sistema é tênue de tal forma que a distância entre os fios, x , y , etc, é muito maior que a distância entre os primeiros vizinhos dos menores constituintes do fio, λ , podemos ter a dominância da interação de auto-exclusão entre três corpos.

Dessa forma, haverá mudanças na forma da energia interna U , representada pelo termo de auto-exclusão U_{ea} , que ao invés de ser escrita na forma $U_{ea} \sim \rho^2 \cdot V$, para auto-exclusão entre 2 corpos, será escrita na forma

$$U_{ea} \sim \rho^3 \cdot V \quad (3.9)$$

para o caso da auto-exclusão entre 3 corpos.

Apesar dessa mudança, a parte entrópica da energia livre de Helmholtz permanece inalterada e continua sendo dada pela equação (3.4).

Assim, substituindo (3.4) e (3.9) em (3.1) e minimizando F em relação à Φ , assim como fizemos anteriormente, encontramos

$$M \sim \Phi^{\frac{2d+2}{3}} \rightarrow D = \frac{2d+2}{3} \quad (3.10)$$

que, para $d = 3$ fornecesse o valor $D = \frac{8}{3} \simeq 2,67$, que é extremamente próximo do valor encontrado nos experimentos de $D = 2,65 \pm 0,09$.

CAPÍTULO 4

Estudo de algumas propriedades mecânicas de aglomerados de teias de aranha

*"My fondest hope, dear reader, is that you will
ask many further questions to my answers."*

—BENOÎT MANDELBROT (The fractal geometry of nature (Freeman,
San Francisco, 1983), p. 404.)

De um modo geral, as propriedades elásticas de um sistema físico apresentam sempre um grande interesse teórico, experimental e de aplicações. Com as estruturas formadas com fios de seda produzidos por aranhas não é diferente. Neste capítulo descrevemos o procedimento utilizado para realizar experimentos de deformação horizontal dos aglomerados devido à aplicação de uma força vertical, bem como apresentamos os resultados desses experimentos. Em seguida discutimos alguns modelos para a explicação desses resultados e, em particular, comparamos os valores dos expoentes críticos encontrados que emergem desses estudos.

4.1 Procedimento

O experimento descrito neste capítulo consiste em comprimir uma amostra de fios de seda de teias de aranha entre duas placas paralelas de vidro e medir o comprimento horizontal x em função da distância y entre as placas, como mostra Figura 4.1. A força vertical necessária para a compressão da amostra é devido ao peso da placa de vidro superior. Como essa placa tem um peso de muitas ordens de grandeza maior que a força necessária para achatar a amostra, colocamos suportes laterais de folhas de papel A4 para controlar a distância entre as placas.

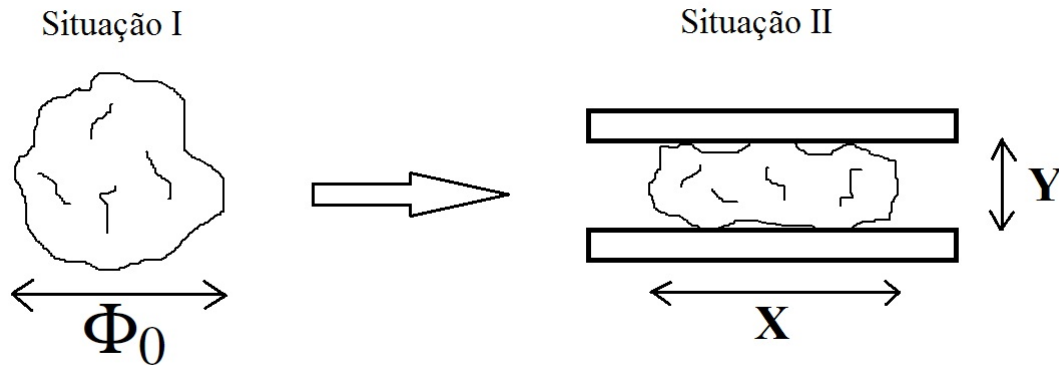


Figura 4.1 A situação I representa a amostra antes do início do experimento. Nessa situação, Φ_0 indica o tamanho global do aglomerado. Na situação II, temos a amostra submetida a uma força vertical devido ao peso da placa de vidro superior, que produz uma deformação e assim, quebra-se a simetria do aglomerado gerando 2 comprimentos característicos, x e y .

Para medirmos a distância y entre as placas utilizamos as folhas de papel A4 empilhadas e colocadas entre as placas de vidro nos dois lados, como mostra a Figura 4.2. Assim, conhecendo a espessura média de uma folha (que é de aproximadamente $0,1mm$) e o número de folhas na pilha podemos calcular a distância y entre as duas placas de vidro e, para variarmos essa distância, retiramos algumas folhas da pilha.



Figura 4.2 Foto representando o experimento. A amostra está entre duas placas de vidro, na qual a distância entre elas é medida pelo número de folhas de papel A4 empilhadas nos dois lados.

O experimento foi realizado variando a distância y em intervalos de 1mm (retirando 10 folhas da pilha) e, para cada valor de y fixado, realizamos, com um paquímetro digital, quatro medidas do comprimento horizontal ao longo de toda a amostra, permitindo assim, calcularmos o comprimento x como sendo a média aritmética entre essas quatro medidas. Evidentemente, essa medida do comprimento horizontal foi obtido com uma visada perpendicular ao plano do vidro para evitar efeitos de paralaxe. Terminado um ciclo de medidas, a amostra se encontrava em formato achatado, então, dávamos a ela um formato quase esférico (como antes da realização do experimento) através de modelagem com as mãos, e iniciávamos outro ciclo de medidas.

Esse experimento foi feito em duas amostras distintas: uma classificada como limpa e menos compactada e outra classificada como limpa e mista (ver Capítulo 3). A escolha dessas amostras se deve apenas ao fato de elas serem as maiores de suas classes, permitindo assim, varrer um intervalo maior de y . Para cada uma delas realizamos três ciclos de medidas e, no final, calculamos a média aritmética de x entre os três ciclos para cada valor de y e obtivemos uma média do experimento para os três ciclos.

4.2 Resultados

Após a realização dos experimentos com os dois tipos de amostras, determinamos a dependência de x com y através do gráfico com escala linear e logarítmica entre essas duas grandezas para os três ciclos separadamente e em seguida para a média dos três ciclos.

Nos gráficos com escala logarítmica, a relação entre x e y apresentou dois expoentes críticos, que chamaremos de D_1 e D_2 . O expoente D_1 surge no regime em que x é grande e y é pequeno (fim do experimento), enquanto que D_2 aparece no regime em que y e x são comparáveis (início do experimento).

4.2.1 Amostra limpa e menos compactada

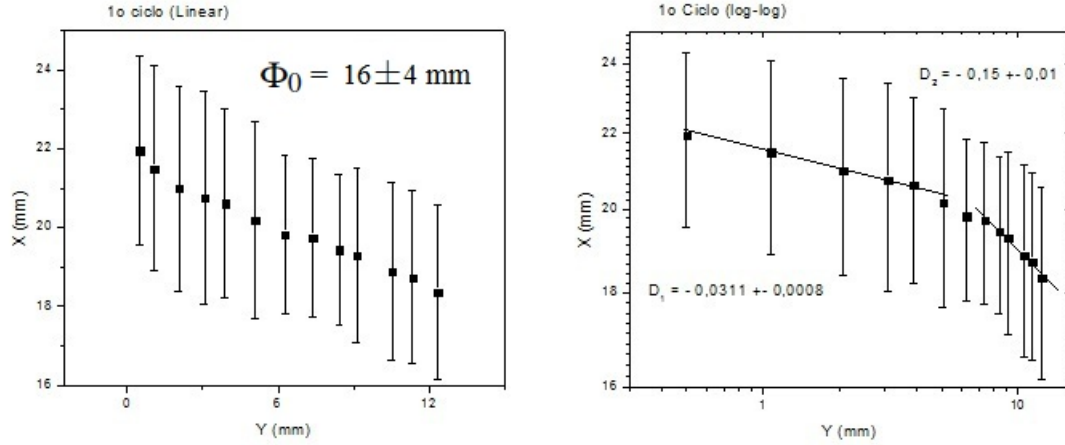


Figura 4.3 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada no primeiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,0311 \pm 0,0008$ e $D_2 = -0,15 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente.

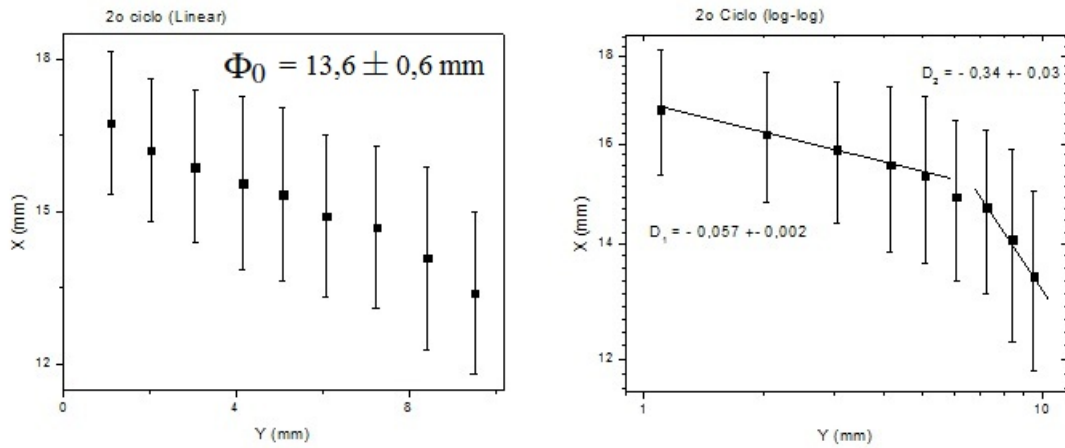


Figura 4.4 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada no segundo ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,057 \pm 0,002$ e $D_2 = -0,34 \pm 0,03$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente.

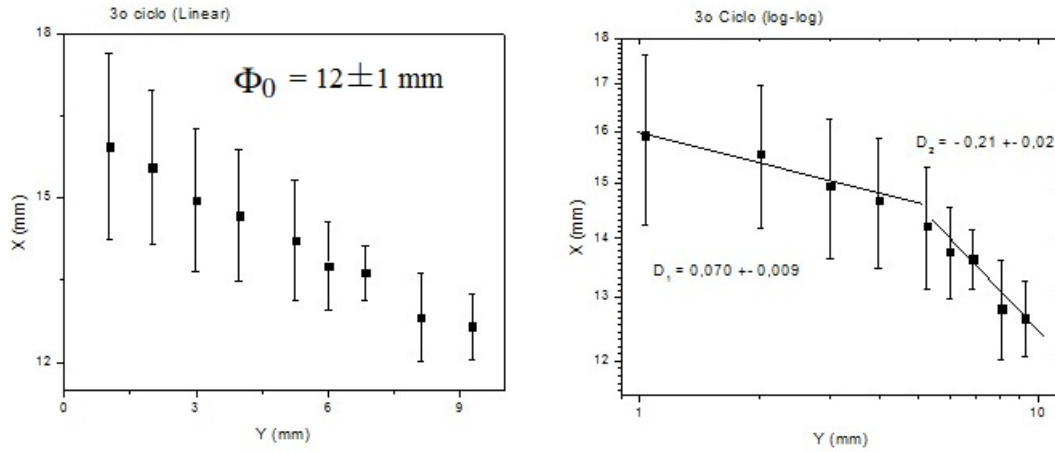


Figura 4.5 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada no terceiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,070 \pm 0,009$ e $D_2 = -0,21 \pm 0,02$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente.

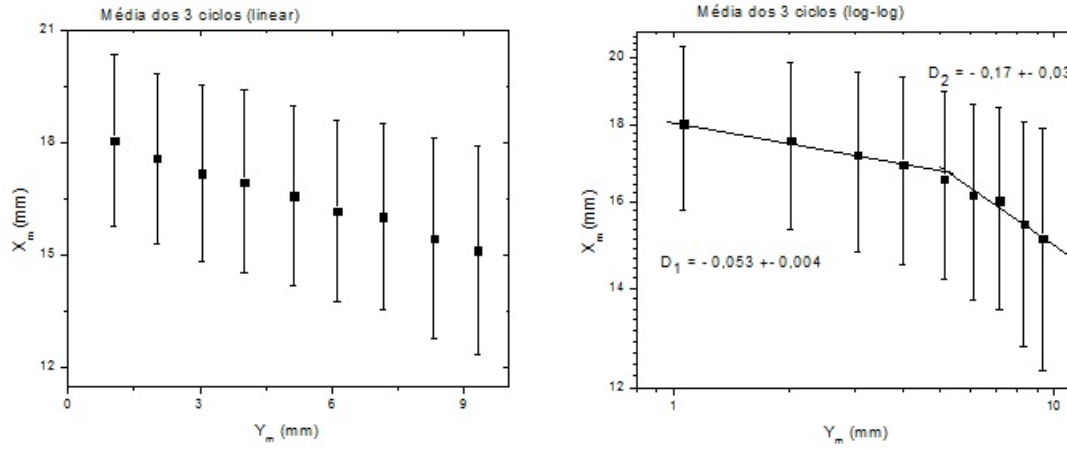


Figura 4.6 Gráficos associando a média de x e y nos três ciclos para o experimento de deformação da amostra limpa e menos compactada. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,053 \pm 0,004$ e $D_2 = -0,17 \pm 0,03$ para o expoente da relação $x_m \sim y_m^{D_1}$ e $x_m \sim y_m^{D_2}$ respectivamente.

4.2.2 Amostra limpa e mista

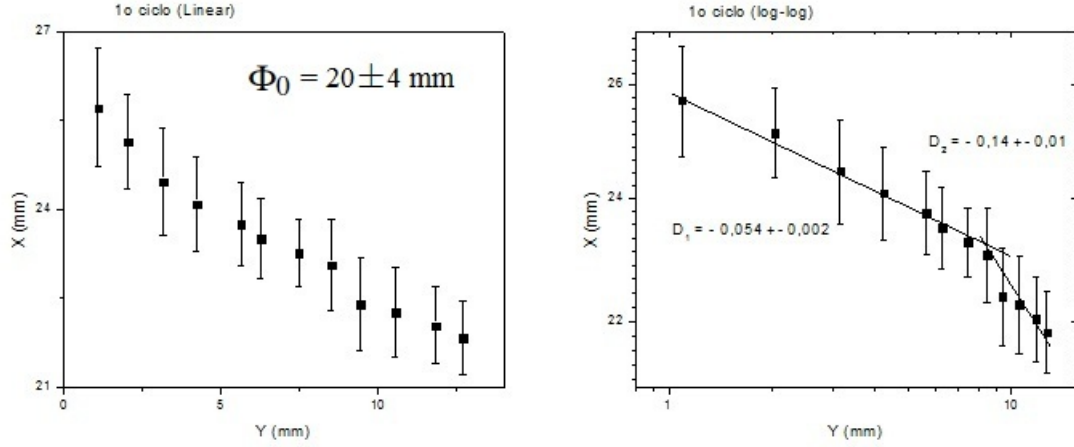


Figura 4.7 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e mista no primeiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,054 \pm 0,002$ e $D_2 = -0,14 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente.

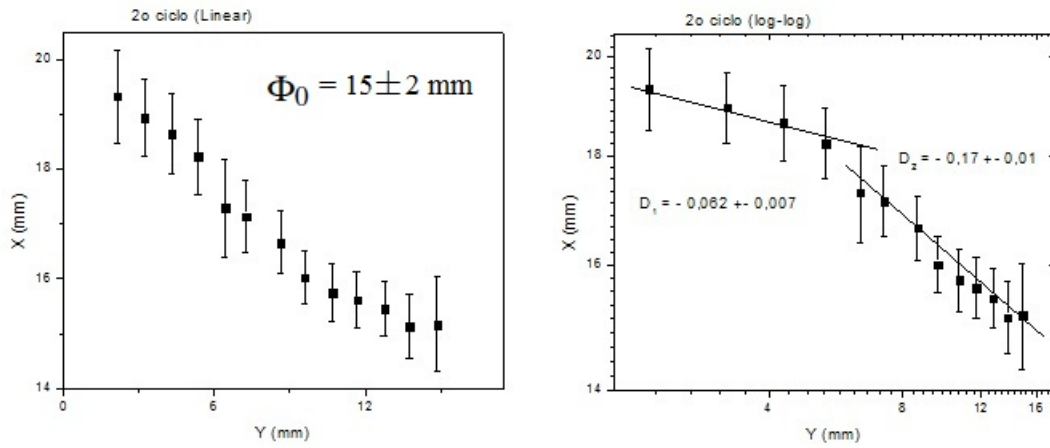


Figura 4.8 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e mista no segundo ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,062 \pm 0,007$ e $D_2 = -0,17 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente.

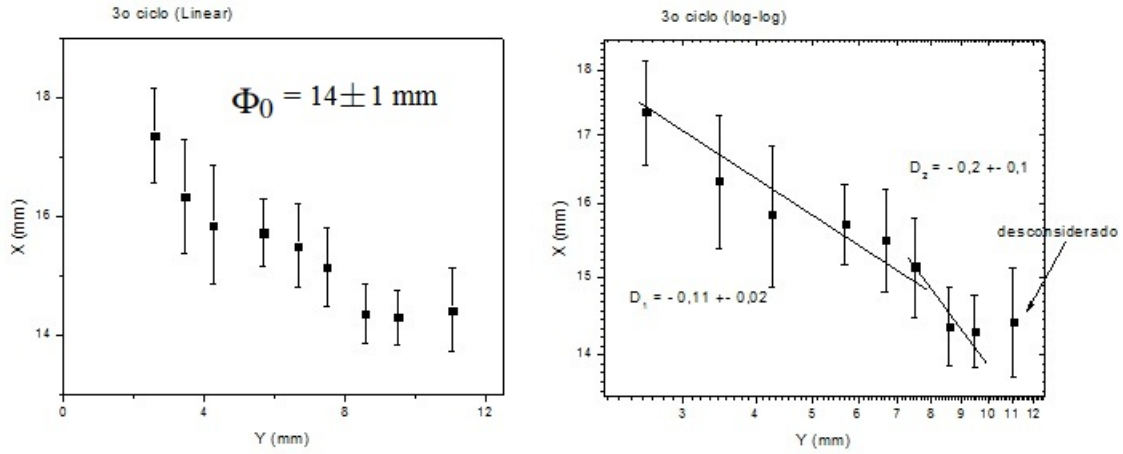


Figura 4.9 Gráficos associando x e y para o experimento de deformação da amostra limpa e mista no terceiro ciclo. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,11 \pm 0,02$ e $D_2 = -0,2 \pm 0,1$ para o expoente da relação $x \sim y^{D_1}$ e $x \sim y^{D_2}$ respectivamente.

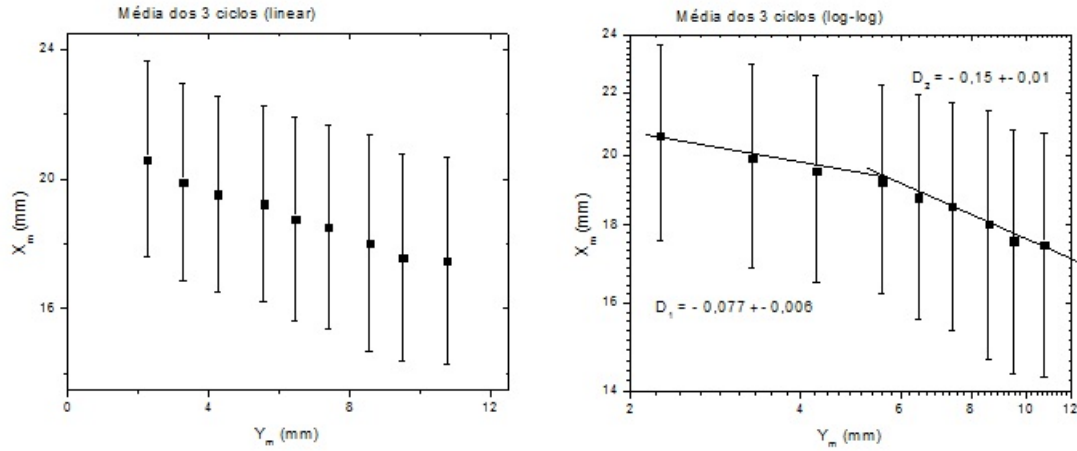


Figura 4.10 Gráficos associando a média de x e y nos três ciclos para o experimento de deformação da amostra limpa e mista. O gráfico da esquerda está em escala linear enquanto o da direita em escala logarítmica. No gráfico em escala log-log, encontramos $D_1 = -0,077 \pm 0,006$ e $D_2 = -0,15 \pm 0,01$ para o expoente da relação $x_m \sim y_m^{D_1}$ e $x_m \sim y_m^{D_2}$ respectivamente.

4.3 Discussão

Os valores de D_2 encontrados para as duas amostras valem $D_2 = -0,17 \pm 0,03$ e $D_2 = -0,15 \pm 0,01$, sendo o primeiro para a amostra limpa e menos compactada e o segundo para a limpa e mista. Portanto, temos que a média aritmética fornece um valor de $D_2 = 0,16 \pm 0,04$. Inicialmente, conseguimos explicar esse valor através do modelo de blobs de de Gennes¹, em seguida, pensamos em dois modelos termodinâmicos e conseguimos um valor mais acurado para D_2 . A diferença entre os dois modelos termodinâmicos está no fato de em um deles usarmos a energia de auto-exclusão entre dois corpos e no outro a energia de auto-exclusão entre três corpos.

4.3.1 Modelo de blobs de de Gennes

O modelo de blobs de de Gennes fornece a ideia de que o aglomerado é composto de n pequenos aglomerados, como ilustrado na Figura 4.11.

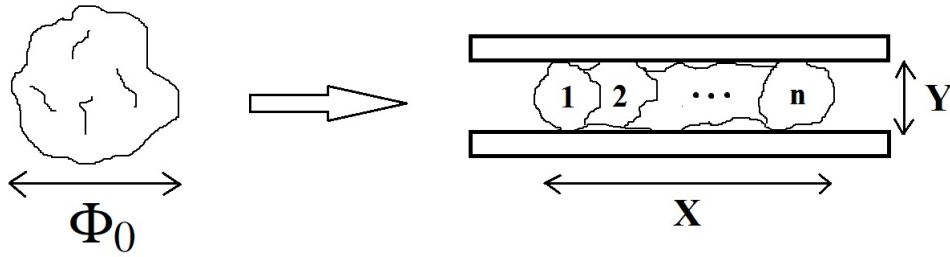


Figura 4.11 No desenho da esquerda temos o aglomerado formado de teias de aranha visto como um todo, com tamanho global Φ_0 , enquanto no desenho da direita, temos o aglomerado deformado devido à força vertical impressa pelo peso da placa de vidro superior. Perceba que podemos decompor o aglomerado em n pequenos aglomerados (blobs) de tamanho global y .

Para a amostra como um todo, temos que

$$M \sim \Phi_0^D \quad (4.1)$$

e para um dos blobs que compõe a amostra, temos que

$$m \sim y^D \quad (4.2)$$

¹Pierre-Gilles De Gennes (1932-2007), agraciado com o prêmio Nobel de física de 1991 por descobrir que métodos desenvolvidos para o estudo de fenômenos de ordem em sistemas simples, podem ser generalizados para formas mais complexas de matéria, em particular para cristais líquidos e polímeros.

na qual M , m e D representam respectivamente a massa do aglomerado, a massa de um blob e o expoente da relação massa-tamanho encontrado no capítulo 3.

Podemos estimar o número n de blobs que compõe a amostra como sendo

$$n = \frac{M}{m} \quad (4.3)$$

ou ainda, como o aglomerado possui dois graus de liberdade para relaxar quando submetido à força vertical, podemos dizer que

$$n = \frac{x^2}{y^2} \quad (4.4)$$

Igualando (4.3) a (4.4) e substituindo (4.1) e (4.2) no resultado, teremos

$$\frac{M}{m} = \frac{x^2}{y^2} \quad \rightarrow \quad \frac{\Phi_0^D}{y^D} = \frac{x^2}{y^2} \quad \rightarrow \quad x^2 = y^{2-D} \cdot \Phi_0^D \quad (4.5)$$

de onde tiramos que

$$x = \Phi_0^{D/2} \cdot y^{(2-D)/2} \quad (4.6)$$

Comparando com a relação $x \sim y^{D_2}$, chegamos à conclusão de que $D_2 = (2 - D)/2$. Do capítulo 3, temos que $D = 2,65$, portanto, $D_2 = -0,325$, que é um valor um pouco distante do encontrado para a média dos experimentos. No entanto, note que o esse valor de D_2 é bastante próximo do valor encontrado para o segundo ciclo da amostra limpa e menos compactada, que vale $D_2 = 0,34 \pm 0,03$ (ver Figura (4.4)).

No entanto, como os experimentos de deformação discutidos aqui foram feitos 1 ano após a coleta das teias, seria mais correto usar o valor relaxado $D = 3,1 \pm 0,2$ reportado na seção 3.5 do capítulo 3. Assim, o valor de D_2 esperado será $0,5 \pm 0,2$, bastante distinto do valor experimental. Todavia, como a relaxação de polímeros e materiais amorfos é complexa e muito lenta, pode ocorrer que após 1 ano a relaxação de D se faça sentir apenas globalmente, mas não prevalecendo ainda ao nível dos blobs, isto é, de escalas menores. Mais realisticamente, o fato de o expoente $D = 2,65$, do glóbulo novo de teia, dominar a relaxação $x(y)$ examinada aqui, ao invés do valor $D = 3,1$ medido atualmente, pode significar que as grandes deformações envolvidas ao longo de "y" (e também as re-conformações das amostras após cada ciclo) sejam equivalentes a um *annealing*, ou seja, a um tipo de "recozimento" do aglomerado de seda no qual este recupera as suas propriedades iniciais.

Para finalizar esta seção, note que D_2 para uma caminhada aleatória auto-excludente, SARW ($D = 5/3$ em $d = 3$), vale $D_2 = 1/6 \simeq 0,167$, muito próximo do valor obtido experimentalmente. Esse resultado é interessante pois esse tipo de caminhada se constitui num modelo-padrão para polímeros não-ramificados.

4.3.2 Modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre dois corpos

Antes de começarmos a desenvolver o modelo, vamos definir a deformação vertical δ como sendo

$$\delta = \frac{\Phi_0 - y}{\Phi_0}. \quad (4.7)$$

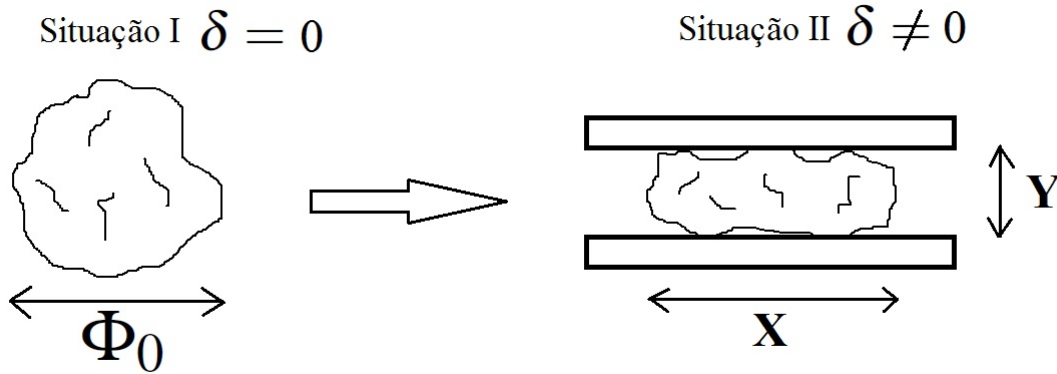


Figura 4.12 A situação I representa a amostra antes do início do experimento, e, nesse caso, como $y = \Phi_0$, temos que $\delta = 0$. Na situação II, temos a amostra submetida a uma força vertical devido ao peso da placa de vidro superior, que produz uma deformação, e assim, temos $\delta \neq 0$.

Para a situação I, podemos desenvolver os argumentos de escala apresentados abaixo, no qual o subscrito I nas grandezas físicas significa que elas são referentes à situação I.

Como discutido no capítulo 3, temos que a expressão para a energia de auto-exclusão entre dois corpos é

$$U_I \sim \rho^2 \cdot V, \quad (4.8)$$

como $\rho = M/V$ e $V \sim \Phi^3$ temos que

$$U_I \sim \frac{M^2}{V^2} \cdot V \sim M^2 \cdot V^{-1} \sim M^2 \cdot \Phi^{-3}. \quad (4.9)$$

Portanto, podemos escrever que

$$U_I = C \cdot M^2 \cdot \Phi^{-3}. \quad (4.10)$$

Por outro lado, sabemos que a entropia pode ser escrita como sendo

$$S_I = S_0 - \frac{1}{2} \cdot C_s^{(0)} \cdot \Phi^2 \quad (4.11)$$

com $C_s^{(0)} = \left| \frac{\partial^2 S}{\partial \Phi^2} \right|_{\Phi_0}$ (ver capítulo 3).

Como a energia livre de Helmholtz é dada por $F_I = U_I - T.S_I$, temos que

$$F_I = -T.S_0 + \frac{C_s^{(0)}}{2}.T.\Phi^2 + C.M^2.\Phi^{-3} \quad (4.12)$$

Minimizando F_I em relação à Φ temos

$$\frac{\partial F_I}{\partial \Phi} = 0 \quad \rightarrow \quad C_s^{(0)}.T.\Phi - 3.C.M^2.\Phi^{-4} = 0 \quad (4.13)$$

de onde tiramos que

$$M = \left(\frac{C_s^{(0)}.T}{3.C} \right)^{1/2} . \Phi^{5/2} \quad (4.14)$$

Comparando com a relação $M \sim \Phi^D$ concluímos que $D = 5/2$, que é aproximadamente observado em muitos sistemas em primeira ordem ([3] e [34]).

Isolando Φ de (4.14) obtemos

$$\Phi = \left(\frac{3.M^2.C}{C_s^{(0)}} \right)^{1/5} . T^{-1/5} \quad (4.15)$$

Note que ao aumentarmos a temperatura T , Φ tenderá a diminuir.

Substituindo (4.15) em (4.12) temos a seguinte expressão para F_I

$$F_I = -T.S_0 + (C_s^{(0)}.T)^{3/5} . (C.M^2)^{2/5} . \left(\frac{3^{2/5}}{2} + \frac{1}{3^{3/5}} \right) \quad (4.16)$$

Na situação II, há uma quebra de simetria, pois δ não é zero como na situação I.

No intuito de estendermos (4.12) para a situação II, usamos a *hipótese da transformação mínima*, na qual a corda máxima da situação I (Φ) corresponde à corda máxima da situação II (x). Portanto, substituindo Φ em (4.12) por x temos

$$F_{II} = -T.S_0 + \frac{C_s}{2}.T.x^2 + C.M^2.x^{-3} \quad (4.17)$$

com

$$C_s \equiv C_s^{(0)}.(1 - \delta). \quad (4.18)$$

Note que C_s converge para $C_s^{(0)}$ quando $\delta \rightarrow 0$, ou seja, quando a deformação δ se aproxima de zero, a situação II se aproxima da situação I, como esperado. Por outro lado, quando δ aumenta, o termo de auto-exclusão tende a dominar o termo entrópico, o que também é esperado.

Esse tipo de argumento é análogo à teoria de Landau para quebra de simetria em sistemas magnéticos, ferroelétricos, etc.

Minimizando (4.17) em relação à x obtemos

$$\frac{\partial F_{II}}{\partial x} = 0 \quad \rightarrow \quad C_s.T.x - 3.C.M^2.x^{-4} = 0 \quad \rightarrow \quad x^5 = \frac{3.C.M^2}{C_s.T} \quad (4.19)$$

$$\rightarrow \quad x = \left(\frac{3.C.M^2}{C_s.T} \right)^{1/5} \quad (4.20)$$

Substituindo (4.18) em (4.20) temos

$$x = \left(\frac{3.C.M^2}{T.C_s^{(0)}} \right)^{1/5} \cdot (1 - \delta)^{-1/5} \quad (4.21)$$

Este é um resultado tentador para ser verificado (ver comentário no final deste capítulo).

Como $\delta = \frac{\Phi - y}{\Phi}$, então $(1 - \delta) = \frac{y}{\Phi}$, logo

$$x = \left(\frac{3.C.M^2}{T.C_s^{(0)}.\Phi} \right)^{1/5} \cdot y^{-1/5} \quad (4.22)$$

Comparando (4.22) com a relação $x \sim y^{D_2}$ encontramos que $D_2 = -1/5 = -0,2$, que é um valor bem mais próximo do D_2 médio encontrado nos experimentos quando comparado ao valor encontrado pelo modelo de blobs de de Gennes, e extremamente próximo aos expoentes D_2 encontrados nos experimentos do terceiro ciclo tanto da amostra limpa e menos compactada quanto da amostra limpa e mista (ver Figuras (4.5) e (4.9)).

Perceba que, substituindo (4.21) em (4.17) obtemos a seguinte expressão para F_{II}

$$F_{II} = -T.S_0 + (C_s^{(0)}.T)^{3/5} \cdot (C.M^2)^{2/5} \cdot \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1 - \delta}{3} \right)^{-2/5} + \left(\frac{1 - \delta}{3} \right)^{3/5} \right] \quad (4.23)$$

que converge para (4.16) quando $\delta \rightarrow 0$, como esperado.

Note ainda, que de (4.16) podemos calcular a entropia S_I através da relação

$$S_I = - \left(\frac{\partial F_I}{\partial T} \right) \quad \rightarrow \quad S_I = S_0 - A.T^{-2/5}. \quad (4.24)$$

e que, de (4.23) calculamos S_{II} como sendo

$$S_{II} = - \left(\frac{\partial F_{II}}{\partial T} \right) \quad \rightarrow \quad S_{II} = S_0 - B.T^{-2/5}. \quad (4.25)$$

com A e B constantes que não dependem da temperatura T .

Concluimos, portanto, que a entropia S aumenta com o aumento da temperatura T tanto na situação I quanto na situação II, embora, nesta última, exista uma curva S_{II} em função de T diferente para cada valor de δ .

4.3.3 Modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre três corpos

Nesta subseção omitiremos os detalhes das contas, pois o raciocínio usado aqui é exatamente o mesmo do usado na subseção anterior.

Se, ao invés de usarmos a expressão da energia de auto-exclusão entre dois corpos para a energia interna, usarmos a expressão da energia de auto-exclusão entre três corpos dada pela relação

$$U \sim \rho^3 \cdot V \quad (4.26)$$

e lembrando que $V \sim \Phi^3$, teremos

$$U \sim \frac{M^3}{V^3} \cdot V \sim M^3 \cdot V^{-2} \quad \rightarrow \quad U = C \cdot M^3 \cdot \Phi^{-6} \quad (4.27)$$

Assim, substituindo na expressão de F_I , obtemos

$$F_I = -T \cdot S_0 + \frac{C_s^{(0)}}{2} \cdot T \cdot \Phi^2 + C \cdot M^3 \cdot \Phi^{-6} \quad (4.28)$$

Obtendo F_{II} através da hipótese da transformação mínima, usando a equação (4.18) e minimizando F_{II} em relação à x , temos

$$x = \left(\frac{6 \cdot C \cdot M^3}{C_s^{(0)} \cdot T} \right)^{1/8} \cdot (1 - \delta)^{-1/8} \quad (4.29)$$

Comparando com a relação $x \sim y^{D_2}$ encontramos $D_2 = -1/8 = -0,125$, que é um valor razoavelmente próximo do D_2 médio encontrado nos experimentos e também aos expoentes D_2 encontrados nos experimentos do primeiro ciclo tanto da amostra limpa e menos compactada quanto da limpa e mista (ver Figuras (4.3) e (4.7)), e da média da amostra limpa e mista (ver Figura (4.10)). Consistentemente, ambos os valores de dimensão, D (expoente da relação massa-tamanho do Capítulo 3) e D_2 , são melhor comparados aos dados experimentais ao usarmos a hipótese de interação entre 3 corpos. Consistência essa, que desaparece ao modelarmos os aglomerados por um SARW em $d = 3$.

4.3.4 Resumo dos resultados

Amostra	Experimento	D_2
Limpa e menos compactada	1º ciclo	$-0,15 \pm 0,01$
	2º ciclo	$-0,34 \pm 0,03$
	3º ciclo	$-0,21 \pm 0,02$
	Média dos 3 ciclos	$-0,17 \pm 0,03$
Limpa e mista	1º ciclo	$-0,14 \pm 0,01$
	2º ciclo	$-0,17 \pm 0,01$
	3º ciclo	$-0,2 \pm 0,1$
	Média dos 3 ciclos	$-0,15 \pm 0,01$

Tabela 4.1 A tabela resume os resultados experimentais para o valor de D_2 de cada amostra em cada ciclo e para a média dos três ciclos.

Modelo	Previsão do modelo para o valor de D_2
Modelo de blobs de de Gennes utilizando $D_{aglomerado} = 2,65$	$D_2 = -0,325$
Modelo termodinâmico com energia de auto-exclusão entre 2 corpos	$D_2 = -0,2$
Modelo de blobs de de Gennes utilizando $D_{SARW} = 5/3$	$D_2 = -0,167$
Modelo termodinâmico com energia de auto-exclusão entre 3 corpos	$D_2 = -0,125$

Tabela 4.2 A tabela resume os resultados previstos para o valor de D_2 de cada modelo discutido neste capítulo. O valor experimental encontrado é $D_2 = 0,16 \pm 0,04$.

4.3.5 Efeito da temperatura no tamanho dos aglomerados

Analisando (4.15), (4.21) e (4.29), notamos que, para δ fixo e T crescente, o tamanho do aglomerado (Φ ou x) tende a diminuir. Ou seja, os aglomerados de seda de teias de aranha têm um coeficiente de expansão térmica negativo, assim como acontece com tiras elásticas de borracha e vários outros sistemas físicos (ver [43]).

Pensamos, então, em realizar um experimento para medir essa dependência do tamanho com a temperatura, para em seguida comparar com as previsões fornecidas pelos modelos. No entanto, a realização desse experimento se mostrou arriscada no ambiente do Departamento de Física da UFPE, devido à probabilidade finita de condensação de príons na atmosfera do laboratório. Vale ressaltar que príons estão associados a doenças neurodegenerativas como o mal de Alzheimer, Parkinson, entre outras [44].

CAPÍTULO 5

Imagens microscópicas

*"The spider's touch, how exquisitely fine!
Feels at each thread, and lives along the line."*

—ALEXANDER POPE (1688-1744) (An Essay on Man, Epistle 1, II,
217-218)

Imagens microscópicas de fios de seda produzidos por aranhas isolados são bastante conhecidas e fornecem muitas informações e insights sobre esse sistema. No entanto, são inexistentes na literatura imagens microscópicas dos fios de seda no estado amassado, isto é, na forma dos aglomerados que foram descritos e estudados nos capítulos 3 e 4 desta dissertação. Portanto, capturamos várias imagens microscópicas das amostras de aglomerados de fios de seda utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) do DF-UFPE, desde a escala milimétrica até a nanométrica, com o objetivo de obtermos informações sobre os constituintes básicos desse interessante sistema, como a distribuição de frequência acumulada da espessura dos fios. Neste capítulo, todas as imagens pertencem às amostras do tipo limpa e mista (ver capítulo 3).

5.1 Procedimento

Logo de início nos deparamos com um problema: como preparar a amostra para ser colocada no MEV? A solução apareceu de forma simples: inicialmente prensamos a amostra entre duas tiras de fita adesiva até colar uma fita na outra; em seguida, separamos as duas fitas. Ao separarmos as fitas, alguns fios de seda ficarão tensionados e outros permanecerão no estado relaxado. Finalmente, a amostra fica grudada em uma das fitas adesivas e assim poderá ser colocada no MEV.

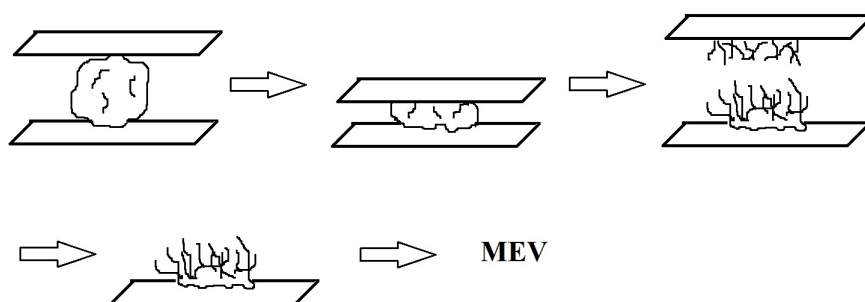


Figura 5.1 Procedimento utilizado para preparar a amostra para ser colocada no MEV.

5.2 Imagens

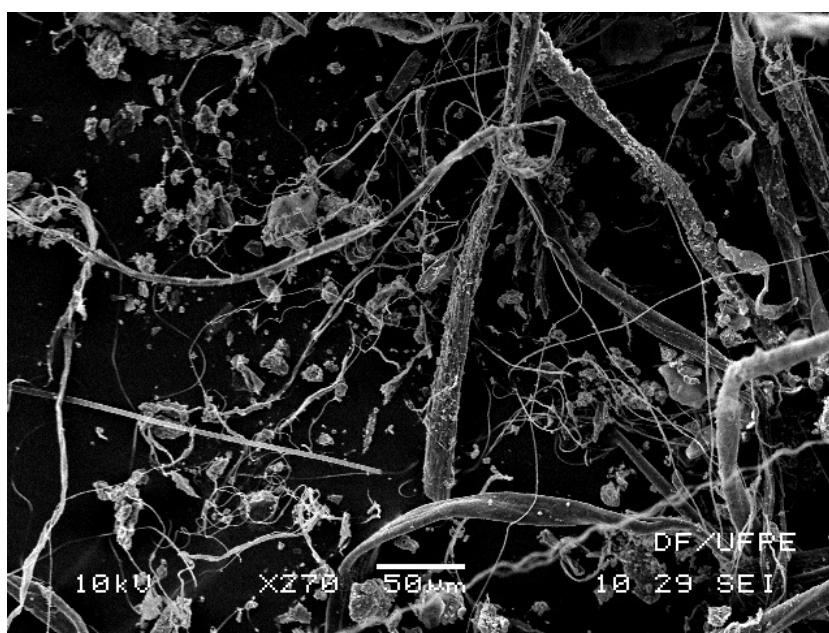


Figura 5.2 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. A barra de 50 micrômetros na imagem corresponde, aproximadamente, à metade da espessura de uma folha de papel, como a usada nesta dissertação. Note a heterogeneidade das estruturas na escala de micrômetros a dezenas de micrômetros. As "ilhas" mostradas na imagem são seções transversais de fios de seda partidos no processo de separação das fitas adesivas.

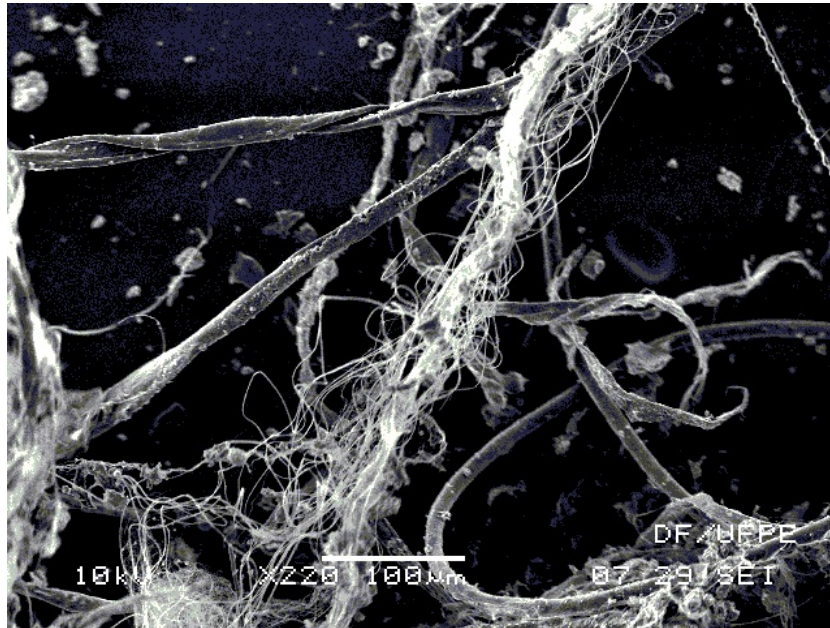


Figura 5.3 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual se percebe ao centro, em diagonal, a estrutura hierárquica tipo-corda de composição de um fio de cerca de 20 micrômetros de diâmetro constituído de algumas dezenas de fios de diâmetro micrométrico.

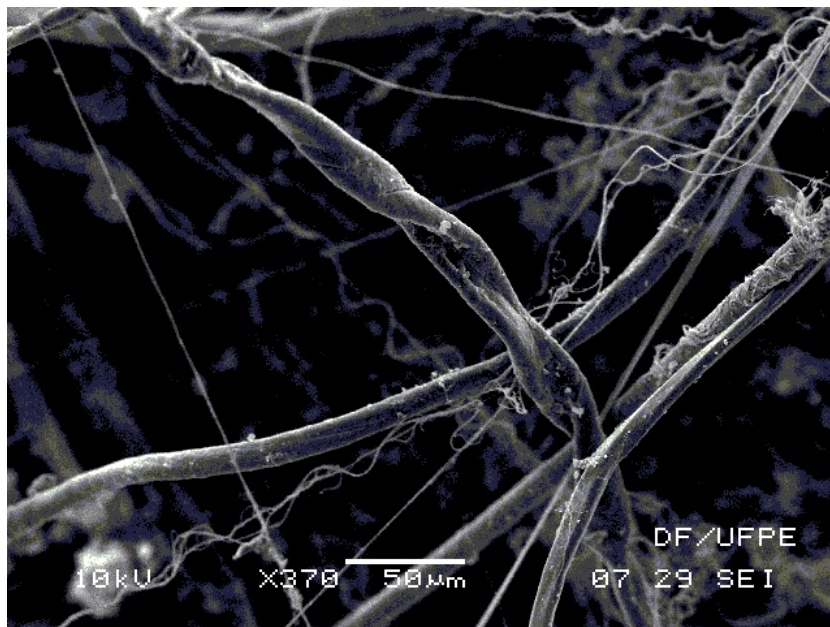


Figura 5.4 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual se percebe a polidispersão no diâmetro dos fios (no intervalo $20\mu m - 800nm$) e também uma estrutura helicoidal num fio de seda de cerca de 25 micrômetros de diâmetro.

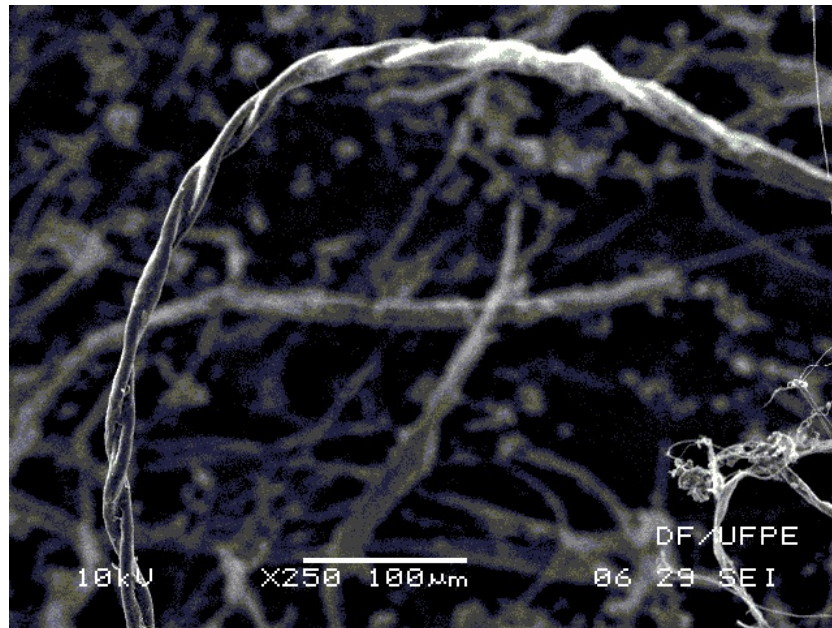


Figura 5.5 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual se percebe claramente uma estrutura de fio com duas hélices acopladas.

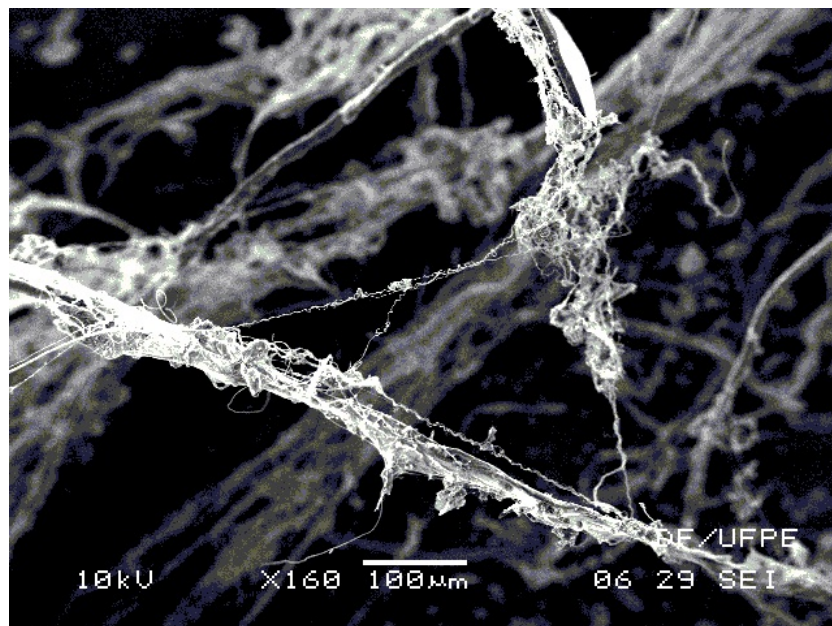


Figura 5.6 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. A imagem mostra um fio de poucas dezenas de micrômetros exibindo a composição em feixe de fios de diâmetros micrométricos.

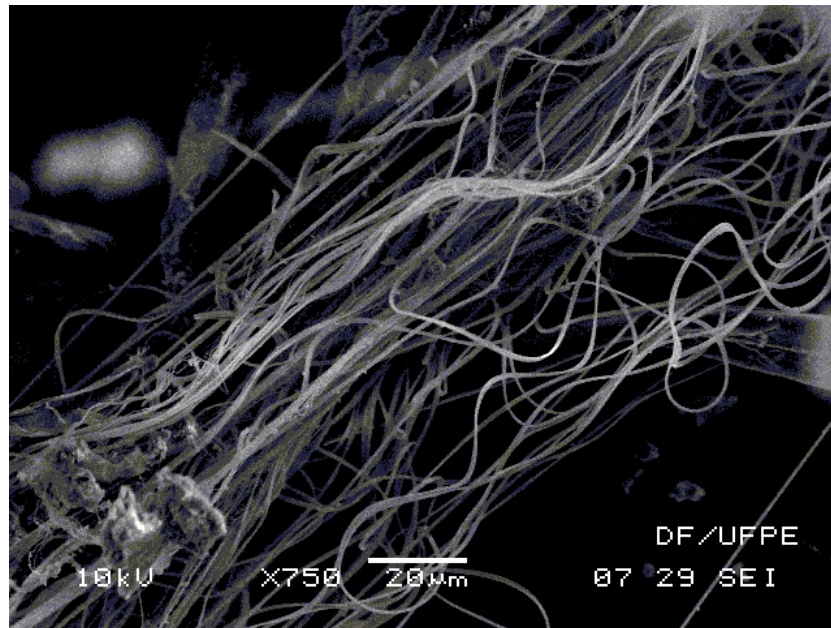


Figura 5.7 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado, na qual mostra-se um feixe da ordem de uma centena de fios micrométricos usados na composição de um cabo de seda de algumas dezenas de micrômetros de diâmetro.

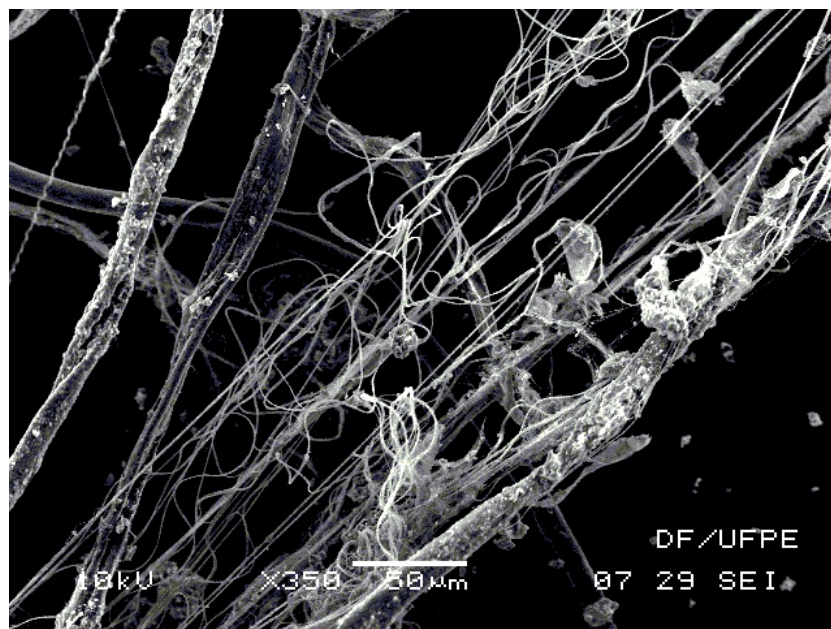


Figura 5.8 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado mostrando mais um vez a heterogeneidade das estruturas na escala de micrômetros a dezenas de micrômetros.

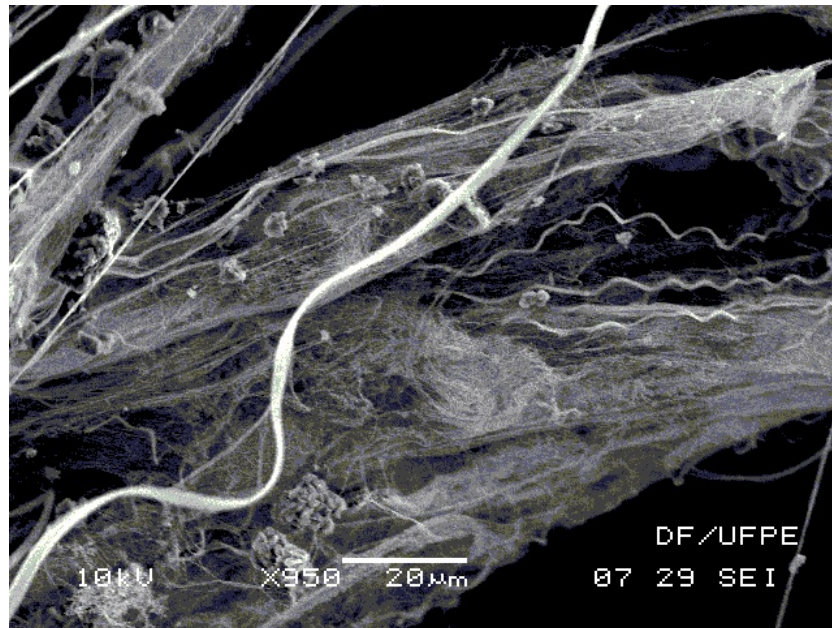


Figura 5.9 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. Note que, no plano de trás da imagem aparece uma espécie de cortina de seda. Perceba ainda, no quadrante inferior esquerdo, a ocorrência de blobs de 8 a 10 micrômetros de diâmetro feitos com fio de seda de espessura micrométrica.

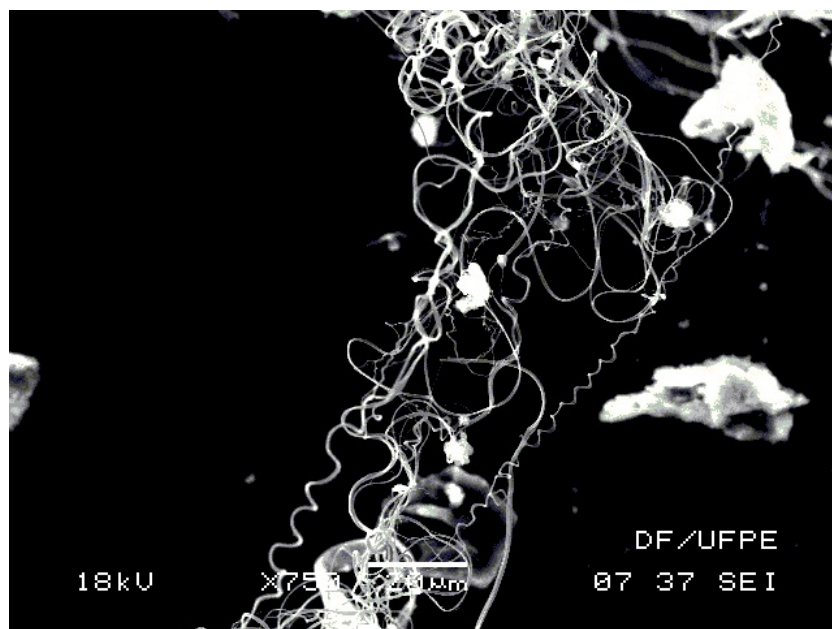


Figura 5.10 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado. Os fios mais finos possuem diâmetro de 500 nm.

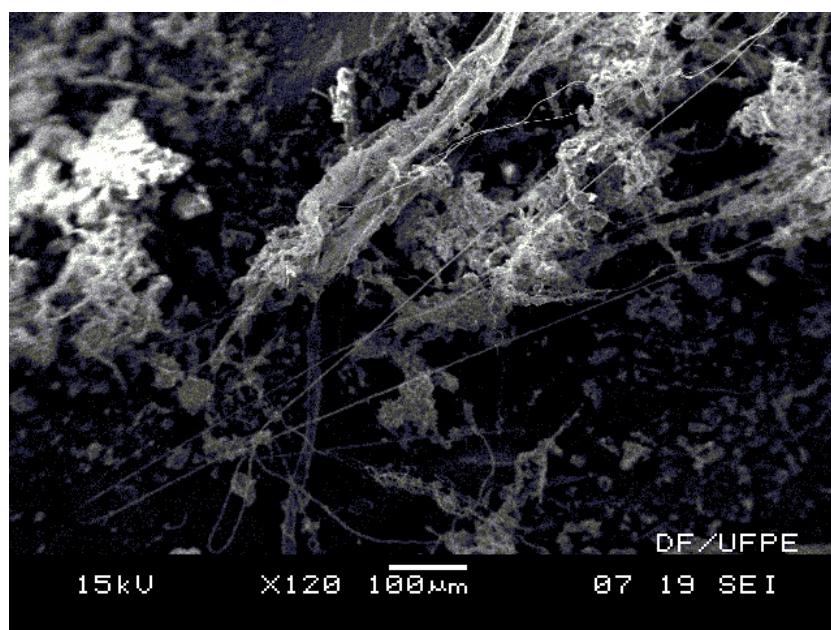


Figura 5.11 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado.

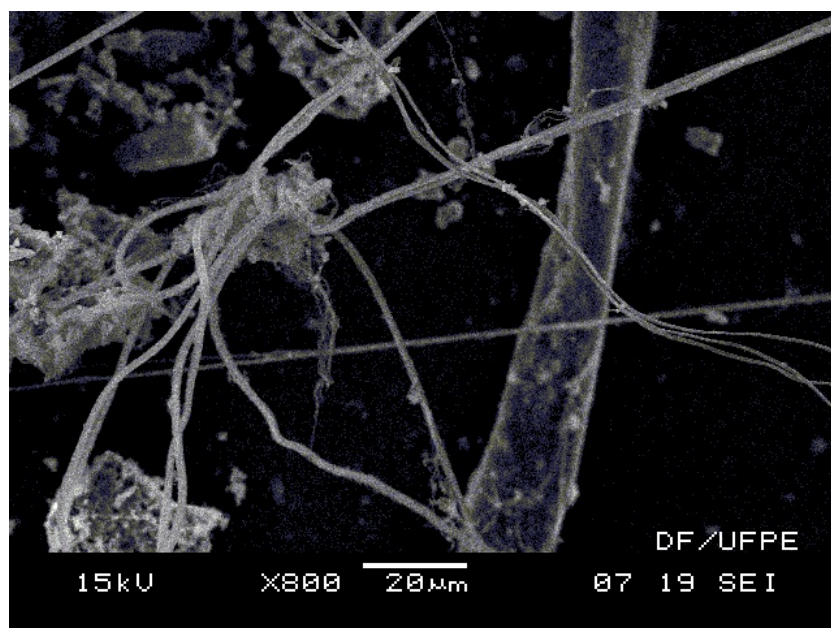


Figura 5.12 Imagem microscópica de fios de seda de teias de aranha no estado amassado.

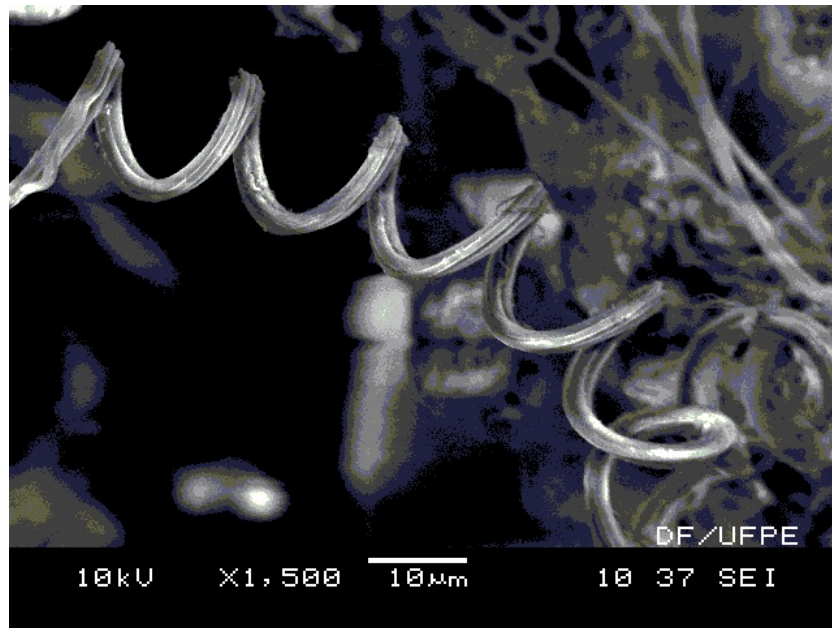


Figura 5.13 Imagem microscópica de um fio de seda de teia de aranha, na qual se percebe claramente um estrutura helicoidal de fios de seda com diâmetro e passo de cerca de 12 micrômetros formada a partir de um cabo de seda com 3 micrômetros de espessura. Ainda se percebe que este último é formado a partir de um feixe de algumas dezenas de fios de aproximadamente 500nm – 600nm de diâmetro.

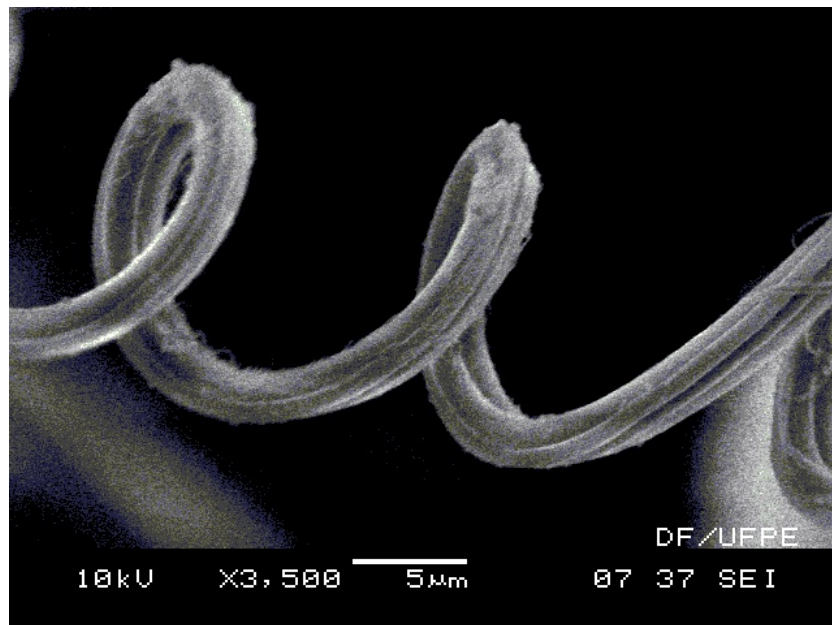


Figura 5.14 Zoom na Figura (5.13).

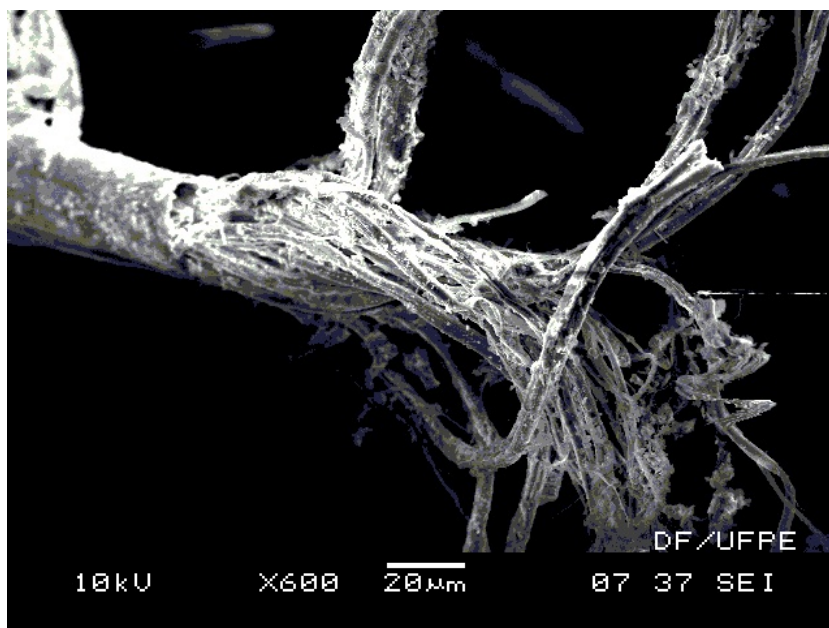


Figura 5.15 Imagem microscópica de um fio de seda de teia de aranha. Perceba que, de um único fio, partem vários outros fios de espessura menor. É provável que deva ter havido o rompimento desse fio devido o estiramento excessivo durante o processo da separação das fitas adesivas.

Note a semelhança entre o cipó Mariri da Figura (5.16) e algumas imagens microscópicas mostradas acima. Os fios das Figuras (5.3), (5.4) e (5.5) se assemelham em relação à contorção dos fios, enquanto os fios das Figuras (5.13), (5.14) e (5.15) se parecem com o cipó pelo fato de serem formados por fios de menor espessura.



Figura 5.16 Cipó nativo da região amazônica, conhecido como cipó Mariri (imagem retirada de [45]).

5.3 Distribuição de frequência da espessura dos fios de seda

De posse das imagens microscópicas e observando a heterogeneidade das estruturas em relação à espessura dos fios, resolvemos realizar a estatística da distribuição de frequência da espessura dos fios de seda nos aglomerados.

Para essa medida utilizamos as nove imagens do acervo que possuíam maior variedade de espessura de fios possível e, realizamos a contagem do número de fios para cada valor de intervalo de espessura. Em seguida normalizamos todos os dados com relação ao tamanho da imagem.

As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 sumarizam os resultados encontrados.

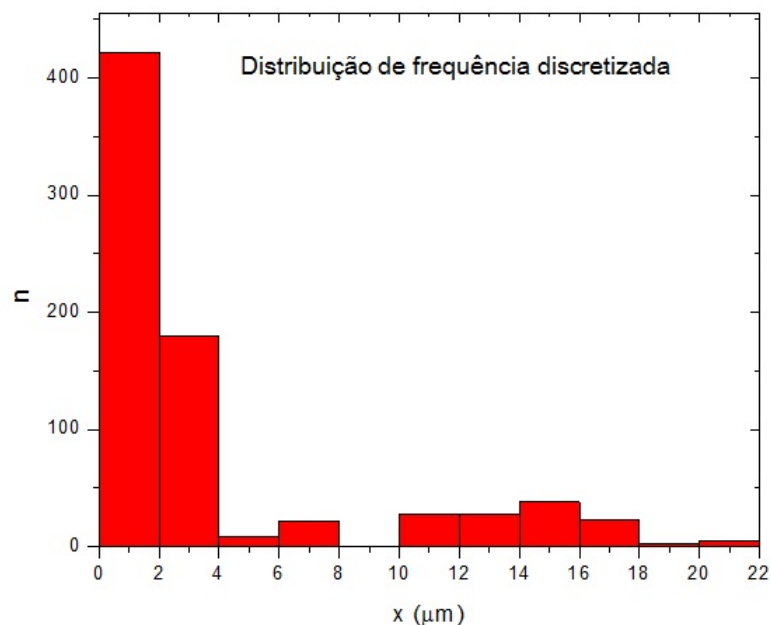


Figura 5.17 Distribuição de frequência discretizada, na qual x representa a espessura dos fios de seda nos aglomerados e n o número de fios para cada intervalo da espessura.

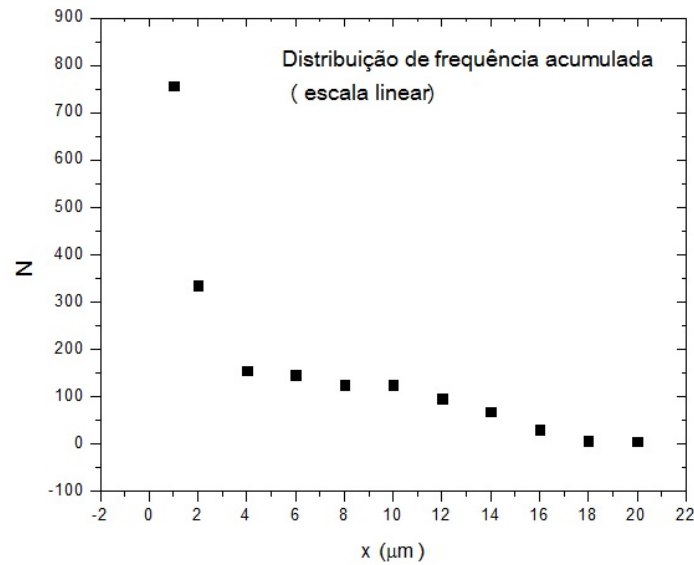


Figura 5.18 Distribuição de frequência acumulada, em escala linear, na qual x representa a espessura dos fios de seda nos aglomerados e N o número de fios com espessura maior que a espessura x correspondente.

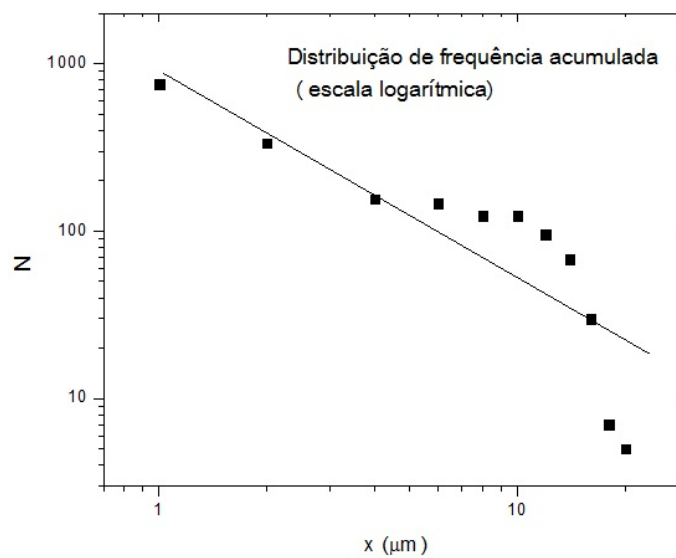


Figura 5.19 Distribuição de frequência acumulada, em escala logarítmica, na qual x representa a espessura dos fios de seda nos aglomerados e N o número de fios com espessura maior que a espessura x correspondente. A linearização da curva fornece um valor de $-1,3 \pm 0,3$ para a inclinação com coeficiente de correlação de 0,7, portanto, temos que $N(x) \sim x^{-1,3 \pm 0,3}$.

Da relação $N(x) \sim x^{-1,3 \pm 0,3}$ para a distribuição de frequência acumulada, podemos calcular a distribuição diferencial através da relação

$$n(x) = -\frac{dN(x)}{dx}. \quad (5.1)$$

Portanto, de (5.1) temos que $n(x) \sim x^{-2,3 \pm 0,3}$, na qual podemos concluir que seja provável que $n(x)$ se comporte como a distribuição de densidade de Cauchy¹, que possui uma cauda que decai assintoticamente com x^{-2} .

No entanto, um exame das Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 sugere que um esforço adicional precisa ser feito para se chegar a um resultado definitivo sobre a função distribuição de diâmetros dos fios.

¹Em probabilidade e estatística, esta distribuição é conhecida como a distribuição de Cauchy, enquanto que entre físicos, ela é conhecida como a distribuição de Lorentz ou como a distribuição (não-relativística) de Breit-Wigner (dos físicos Gregory Breit e Eugene Wigner).

Conclusões e perspectivas

Teias de aranha são construídas com fios de seda que possuem tanto a maior resistência mecânica conhecida quanto toleram as maiores deformações. Os fios, tipicamente com diâmetro da ordem de $1\mu m$, são formados por estruturas hierárquicas de proteínas dos tipos hélice- α e folha- β [46]. Existe, naturalmente, um enorme interesse atual no estudo dos fios de seda das aranhas, tanto do ponto de vista de física e biologia no seu nível mais básico, quanto do ponto de vista de aplicações. A seda natural das aranhas se constitui em outro tipo de sistema de origem biológica na qual o número de dúvidas e aspectos desconhecidos sobrepujam dramaticamente o que é conhecido, a despeito do grande esforço recente que tem sido feito na área. Dentre algumas investigações atuais relacionadas ao tema podemos mencionar as tentativas de se entender a estrutura molecular da seda e a origem das suas peculiares propriedades mecânicas [46], bem como a expressão em microorganismos dos genes das aranhas responsáveis pela produção da seda [47], com vistas à produção de seda de alto desempenho em escala industrial.

Além desses aspectos, existe grande interesse na integração das teias com nano estruturas, formando novos tipos de compósitos com propriedades físicas especiais. Outro aspecto importante para ser compreendido é a relação entre os tipos de proteínas usados nas teias e aquelas envolvidas em doenças como Alzheimer e outras causadas por príons [44], sendo esse o principal motivo de não realizarmos o experimento da influência da temperatura no tamanho dos aglomerados, como discutido na seção 4.3.5 do capítulo 4.

Existem duas classes de teias de aranha no estado natural, ambas com fios bastante tracionados, submetidos a elevadíssimo *strain*: as teias orbiculares ou planas, evolutivamente mais antigas, e as teias tridimensionais, em geral desordenadas. Quando essas teias *in natura* são liberadas dos pontos de amarração ocorre um colapso ou uma transição *crumpling* para um estado vítreo caracterizado pela formação de um emaranhado de fios contraídos num outro tipo de estado desordenado.

Nessa dissertação objetivamos estudar as propriedades físicas de teias de aranha nesse estado colapsado.

Do capítulo 3 podemos concluir que o expoente crítico da relação massa-tamanho $M \sim \Phi^D$

dos aglomerados em formato quase esférico formado por teias de aranha vale $D = 2,65 \pm 0,09$ quando as medidas são realizadas após a coleta e que esse expoente sofre uma relaxação temporal convergindo para $D = 3$ a medida que o tempo passa. Esse expoente de valor $D = 2,65 \pm 0,09$ é praticamente independente da forma como amassamos as teias, se de maneira mais, ou menos compactada, assim como acontece com superfícies amassadas [3]. Esse valor anômalo do expoente de massa-tamanho para aglomerados de seda fresca, um material orgânico, coincide com o obtido em outros experimentos e simulações usando arames metálicos amassados em 3D. Dessa forma, esses dois tipos de sistemas bastante diferentes do ponto de vista de composição e de estrutura microscópica parecem pertencer à mesma classe de universalidade quando formam estruturas desordenadas do tipo amassado. Ainda no capítulo 3, modelamos o fenômeno do ampacotamento dos fios de seda através de um modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre dois corpos, na qual encontramos um valor de $D = 2,5$ para o expoente da relação massa-tamanho e também, através de um outro modelo termodinâmico, só que dessa vez baseado na energia de auto-exclusão entre três corpos, que fornece um valor de $D = 2,67$, que é bem mais próximo do valor encontrado em nossos experimentos, indicando ser o segundo modelo o mais adequado para descrever nosso sistema.

No capítulo 4 realizamos experimentos de deformação horizontal (direção- x) dos aglomerados devido à aplicação de uma força vertical (direção- y), na qual concluímos que o fenômeno apresenta dois comportamentos diferentes: um quando y é pequeno e x é grande (que corresponde ao final do experimento, quando a amostra se encontra muito achatada) e outro quando y não é muito diferente de x (que corresponde aos estágios iniciais do experimento). Para o segundo tipo de comportamento encontramos a relação $x \sim y^{D_2}$ com $D_2 = 0,16 \pm 0,04$. Na tentativa de explicar esse valor, utilizamos três modelos diferentes: o modelo de blobs de de Gennes, um modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre dois corpos e outro um modelo termodinâmico, mas dessa vez baseado na energia de auto-exclusão entre três corpos. A Tabela 6.1 resume os valores de D_2 previstos pelos modelos, da qual concluímos que os dois modelos termodinâmicos fornecem previsões mais acuradas para esse expoente comparativamente ao modelo de blobs de de Gennes.

Os três modelos apresentados prevêm ainda como deve se comportar o tamanho global dos aglomerados com a temperatura. Para o modelo de blobs de de Gennes e para o modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre dois corpos encontramos que $x \sim T^{-1/5}$, enquanto que, para o modelo termodinâmico baseado na energia de auto-exclusão entre três corpos temos que $x \sim T^{-1/8}$. Num futuro próximo, quando possuímos recursos seguros,

pretendemos realizar um experimento para investigar essa dependência de x com T e assim indicarmos o melhor modelo para descrever os fenômenos analisados.

Modelo	Previsão do modelo para o valor de D_2
Modelo de blobs de de Gennes utilizando $D_{aglomerado} = 2,65$	$D_2 = -0,325$
Modelo termodinâmico com energia de auto-exclusão entre 2 corpos	$D_2 = -0,2$
Modelo de blobs de de Gennes utilizando $D_{SARW} = 5/3$	$D_2 = -0,167$
Modelo termodinâmico com energia de auto-exclusão entre 3 corpos	$D_2 = -0,125$

Tabela 6.1 A tabela resume os resultados previstos para o valor de D_2 de cada modelo discutido neste capítulo. O valor experimental encontrado é $D_2 = 0,16 \pm 0,04$.

No capítulo 5, pensamos em uma forma simples de prepararmos as amostras para a captura de imagens utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens microscópicas dos fios de seda no estado amassado, como mostradas naquele capítulo, são de grande utilidade para a compreensão do sistema em sua forma mais elementar, e a partir dessas imagens, pudemos realizar a estatística da distribuição de frequência da espessuras dos fios nas amostras, encontrando que $n(x) \sim x^{-2,3 \pm 0,3}$ para a distribuição diferencial. Este resultado sugere que $n(x)$ pode, na verdade, ser descrito por uma distribuição de densidade de Cauchy, uma distribuição estável, que possui uma cauda que decai assintoticamente com x^{-2} .

Por fim, gostaríamos de citar o físico-matemático russo Viktor Maslov, que em 2010 escreveu um artigo chamando atenção ao dizer que a termodinâmica precisa ser revisada para explicar alguns fenômenos físicos, entre os quais, problemas envolvendo amassamento (crumpling processes) [48]. Nas palavras de Maslov:

"Thermodynamics has become obsolete, just as scholastics, metaphysics, and alchemy. ... Thermodynamics must be completely revised from the following points of view: of high-velocity cascade processes of cluster formation regarded as new phase transitions; of crumpling processes similar to paper crumpling; of glass fragmentation under a press (the jamming phenomena); and so on. A revolution is ripe in thermodynamics. ..."

Referências Bibliográficas

- [1] Benoît Mandelbrot. "The fractal geometry of Nature". W. H. Freeman and Company, 1977.
- [2] Iram Gleria; Raul Matsushita e Sergio da Silva. Revista Brasileira de Ensino de Física, 26(2): 99 - 108, 2004.
- [3] M. A. F. Gomes. J. Phys. A, 20 L283, 1987.
- [4] M. A. F. Gomes et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 22: 1217-1221, 1989.
- [5] <http://biajornalista.wordpress.com/2011/06/07/recicle-acabe-com-os-cestos-de-lixo-na-sua-empresa/> (Acessado em 16/09/2012)
- [6] T. A. Witten Jr, L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. 47, 1400, 1981.
- [7] <http://classes.yale.edu/fractals/panorama/physics/dla/dla.html> (Acessado em 16/09/2012)
- [8] <http://markjstock.org/dla3d/> (Acessado em 16/09/2012)
- [9] Jens Feder. "Fractals". Plenum, 1988.
- [10] Wojciech Luzny. "Soft Matter Physics and its Creator - Pierre-Gilles De Gennes (1932-2007) in Memoriam". FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe January/December / B 2008, Vol. 16, No. 6 (71).
- [11] Pierre-Gilles de Gennes. "Scaling Concepts in Polymer Physics". Cornell University Press, 1979.
- [12] A. V. Neimark, Ü. Ö. Köylü e D. E. Rosner. Characterization of Combustion-Generated Aggregates: Self-Affinity and Lacunarities. Journal of colloid and interface science 180, 590-597 (1996).
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Diffusion-limited_aggregation (Acessado em 16/09/2012)

- [14] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polymer> (Acessado em 16/09/2012)
- [15] <http://mathworld.wolfram.com/RandomWalk2-Dimensional.html> (Acessado em 16/09/2012)
- [16] <http://sar.informatik.hu-berlin.de/teaching/2008-w/2008-w%20GdP/uebungen/05-c/05-c.htm> (Acessado em 16/09/2012)
- [17] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Aranha> (Acessado em 16/09/2012)
- [18] <http://www.estadao.com.br/noticias/impresso,tecnologia-natural-da-seda-de-aranha-desafia-a-ciencia-,822785,0.htm> (Acessado em 16/09/2012)
- [19] <http://arquivoufo.com.br/2012/03/06/seda-da-aranha-em-cordas-de-violino/> (Acessado em 16/09/2012)
- [20] <http://ciencia.hsw.uol.com.br/aranhas.htm> (Acessado em 16/09/2012)
- [21] Platnick, Norman I. (2009). "The World Spider Catalog, version 9.5". American Museum of Natural History. Retrieved 2009-04-25.
- [22] Foelix, Rainer F. (1996). *Biology of Spiders*. 198 Madison Ave. NY, New York, 10016: Oxford University Press. p. 3. ISBN 0-19-509593-6.
- [23] <http://araneae.hdfree.com.br/anatomiaexterna.html> (Acessado em 16/09/2012)
- [24] Marcelo O. Gonzaga, Adalberto J. Santos e Hilton F. Japyassú. "Ecologia e comportamento de aranhas". Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2007.
- [25] <http://scitechdaily.com/researchers-use-computer-simulations-to-better-understand-spider-silk/> (Acessado em 16/09/2012)
- [26] <http://ciencia.hsw.uol.com.br/aranhas2.htm> (Acessado em 16/09/2012)
- [27] <http://insectzoo.msstate.edu/OrkinZoo/spiders.html> (Acessado em 16/09/2012)
- [28] <http://araneoidea.lifedesks.org/node/13> (Acessado em 16/09/2012)
- [29] M. A. F. Gomes e V. P. Brito. Em conclusão, 2011.
- [30] C. C. Donato e M. A. F. Gomes. *Phys. Rev. E*, 75, 2007.

- [31] Thiago de Araújo Sobral Silva. Propriedades físicas do empacotamento de fio polimérico em cavidades quase bidimensionais. Dissertação de mestrado, 2010. Universidade Federal de Pernambuco.
- [32] C. C. Donato; M. A. Gomes e R. E. de Souza. Crumpled wires in two dimensions. *Phys. Rev. E (R)*, 66, 2002.
- [33] C. C. Donato; M. A. Gomes e R. E. de Souza. Scaling properties in the packing of crumpled wires. *Phys. Rev. E*, 67, 2003.
- [34] J. A. Aguiar; M. A. F. Gomes e A. S. Neto. *J. Phys. A*, 24 L109, 1991.
- [35] Victor Hugo de Holanda Cavalcanti. Estudo de processos de empacotamento de interesse físico e biológico envolvendo sistemas com topologia uni- e bi-dimensional. Dissertação de mestrado, 2011. Universidade Federal de Pernambuco.
- [36] Marcelo A. F. Gomes; Valdemiro P. Brito e Maycon S. Araújo. *J. Braz. Chem. Soc.*, 19 (2): 13-25, 2008.
- [37] N. Stoop; J. Naja; F. K. Wittel; M. Habibi e H. J. Herrmann. *Phy. Rev. Lett.*, 106, 2011.
- [38] Ralf Dahn. Discovering DNA: Friedrich Miescher and the early years of nucleic acid research. *Huma Genet*, 122, 2008.
- [39] <http://saude.hsw.uol.com.br/dna1.htm> (Acessado em 16/09/2012)
- [40] <http://biologia-cmpa.blogspot.com.br/2011/03/bacteriofago-t4.html> (Acessado em 16/09/2012)
- [41] B. M. C. de Oliveira e S. G. El-Deir. Gestão do lixo eletrônico na Universidade Federal Rural de Pernambuco. II Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2011.
- [42] http://www.arachne.org.au/01_cms/details.asp?ID=1618 (Acessado em 16/09/2012)
- [43] Koshi Takenaka. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 13, 2012.
- [44] S. Rammensee, U. Slotta, T. Scheibel, and A. R. Bausch. Assembly mechanism of recombinant spider silk proteins. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 6590, 2008.

- [45] http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/cultura/conteudo_294435.shtml (Acessado em 16/09/2012)
- [46] S. Keten, Z. Xu, B. Ihle and M. J. Buehler, *Nature Materials* 9, 359, 2010.
- [47] A EMBRAPA está interessada nesses aspectos. Veja *GeneBio*, Informativo da Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, número 15, pp. 11 e 12, 2007.
- [48] V. P. Maslov. *On the Hydrodynamics of Fluids*. Mathematical Notes, Vol. 88, 2010.