UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Física

Pós-Graduação em Física

ESTUDO DE PROCESSOS DE EMPACOTAMENTO DE INTERESSE FÍSICO E BIOLÓGICO ENVOLVENDO SISTEMAS COM TOPOLOGIA UNI- E BI-DIMENSIONAL.

Victor Hugo de Holanda Cavalcanti

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Recife

Agosto de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Victor Hugo de Holanda Cavalcanti

ESTUDO DE PROCESSOS DE EMPACOTAMENTO DE INTERESSE FÍSICO E BIOLÓGICO ENVOLVENDO SISTEMAS COM TOPOLOGIA UNI- E BI-DIMENSIONAL.

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: *Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes*

Recife

Agosto de 2011

Catalogação na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Cavalcanti, Victor Hugo de Holanda.
Estudo de processos de empacotamento de interesse físico e biológico envolvendo sistemas com topologia uni- e bi-dimensional / Victor Hugo de Holanda Cavalcanti. - Recife: O Autor, 2011.
xvii, 87 f. : fig. tab.

Orientador: Marcelo A. de Filgueiras Gomes.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Física estatística. 2.Elasticidade. 3.Fractais. 4.Biofísica. I. Gomes, Marcelo A. de Filgueiras (orientador). II. Título.

530.13 (22. ed.) FQ 2011-039

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

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Victor Hugo de Holanda Cavalcanti

"Estudo de Processos de Empacotamento de Interesse Físico e Biológico Envolvendo Sistemas com Topologia Uni- e Bi-Dimensional"

A Banca Examinadora composta pelos Professores Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes (Presidente e Orientador), Wilson Barros Junior, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Eric Josef Ribeiro Parteli, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, consideram o candidato:

(X) 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 25 de agosto de 2011.

Prof. Marcelo Andrade de Filgueiras Gomes
Presidente e Orientador

Prof. Wilson Barros Junior

Prof. Eric Josef Ribeiro Parteli

Dedico este trabalho a mim mesmo, por ser como sou e à minha família, por serem exatamente como são.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem ele a Terra não estaria aqui, e a minha família por ter me ajudado e me escutado, acreditando em tudo o que falava, mesmo quando não era sério. Preciso fazer um grande agradecimento aos meus amigos que me acompanharam durante essa jornada, Leozinho, Daniel Pires, Rafael Alves, Eduardo, Eliasibe e Thiago Sobral, entre outros, com os quais estudei para diversas disciplinas da graduação e do mestrado. Em especial aos companheiros de laboratório Thiago Sobral e Antônio Márcio pelas discussões e tiradas de humor sarcástico.

Também devo agradecer aos amigos da faculdade Thiago Sobral, Luciano e Guilherme e do teatro, Thomas, Eric, Baiano e Hellen que acompanharam durante as farras, por que sem elas, o estresse acumula.

Agradeço ao professor Marcelo Gomes pela imensa paciência e por estar sempre incentivando o trabalho durante as discussões sobre problemas ou resultados mas, principalmente, pela paciência mesmo. Em especial faço um agradecimento a Prof. Dr.ª Rita Cassia-Moura (Instituto de Ciências Biológicas, DCF-Biofísica, Universidade de Pernambuco, Recife) pelas 27 amostras de nata amassadas cujas propriedades foram examinadas nas seções 3.1 a 3.4 do Capítulo 3 desta dissertação.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

"Inspiração? Pois é, tem gente que bebe pra dar inspiração, tem gente que deixa o cabelo crescer, essas coisas. Eu não, eu já nasci inspirado"

—HEITOR VILLA-LOBOS

RESUMO

Nesta dissertação estudamos processos de empacotamento da nata do leite e de arames amassados, sistemas físicos com topologia bidimensional e unidimensional, respectivamente. Para a nata, o empacotamento examinado ocorre quando essas membranas são modeladas em formas cilíndricas e deixadas sedimentar sob a ação de seu próprio peso por intervalos temporais diferentes. Para os amassamentos de arame, os processos estudados envolvem a injeção forçada de um fio galvanizado em cavidades cilíndricas. Enquanto a nata do leite é um sistema de interesse biológico explícito, os arames amassados, além de seu interesse físico intrínseco, são considerados neste trabalho como modelos para empacotamento de DNA em cápsulas virais. Dentre as propriedades estudadas destacamos no primeiro caso a fração de empacotamento, a dimensão fractal, a relação stress-strain e a taxa de perda de água. No caso do amassamento de arames, duas dinâmicas são examinadas e calculamos, entre outros, a fração de empacotamento e a morfologia dessas estruturas em função da relação de aspecto das cavidades.

A estrutura da exposição nesta dissertação é a seguinte: no Capítulo 1 fazemos uma breve exposição acerca de leis de escala em problemas envolvendo fractais e processos de amassamento. O Capítulo 2 traz informações básicas sobre o leite e, em particular, sobre a nata do leite, uma estrutura bastante conhecida, mas ainda muito pouco estudada. O Capítulo 3 apresenta uma discussão das propriedades da nata do leite elencadas no parágrafo anterior. No Capítulo 4 apresentamos nossos resultados sobre o empacotamento de arames e comparamos com dados recentes de empacotamento de DNA em cápsulas de vírus reais. Finalmente, o Capítulo 5 traz um resumo de nossas principais conclusões.

Palavras-chave: Amassamento; empacotamento; Física de sistemas biológicos; fractais.

ABSTRACT

In this thesis we study some aspects of the packing processes associated with a cream layer and with crushed wires, physical systems with two-dimensional and one-dimensional topology, respectively. For the cream layer, the packing occurs when the membranes are modeled in a cylindrical symmetry and allowed to settle under the action of its own weight for different time intervals. For crushed wires, the processes studied here involve the forced injection of a galvanized wire in cylindrical cavities. While the cream layer of milk has an explicit biological interest, the crumpled wires in addition to their intrinsic physical interest are considered in the present study as models for DNA packing in viral capsids. Among the properties studied in the first case we highlight the packing fraction, fractal dimension, the stress-strain relationship and the rate of water loss. For crumpled wires, we examined the packing fraction and morphology of these structures according to the aspect ratio of the cavities.

The structure of the exposition in this work is as follows: In Chapter 1 we make a very brief review about scaling laws in problems involving fractals and crumpling. Chapter 2 provides basic information on milk and, in particular, the cream of milk, a structure well known in everyday life but yet little studied. Chapter 3 presents a discussion of the properties of the cream layer of milk listed in the preceding paragraph. In Chapter 4 we present our results on the packing of wires and compared them with recent data on packing of viral DNA. Finally, Chapter 5 summarizes our main conclusions.

Keywords: Crumpling; packing; Physics of biological systems; fractals.

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução 1

1.1 Leis de escala 1
1.2 Fractais 2
1.3 Amassamento 4
1.4 Propriedades mecânicas 6

Capítulo 2—Características do leite 10

2.1 Características históricas e geográficas 11
2.1.1 O leite na história da humanidade 11
2.1.2 Produção e consumo 12
2.2 Composição 14
2.3 Propriedades físicas do leite 18
2.4 A gordura do leite 19
2.5 Amassamento da nata do leite 22

Capítulo 3—Algumas propriedades físicas da nata 25

3.1 Confecção das amostras 25
3.1.1 Amostras $T1$ 25
3.1.2 Amostras $T2$ 26
3.2 Características físicas básicas das amostras 27
3.3 Estudo de cortes transversais das amostras 31
3.3.1 Modelo fractal 32
3.4 Propriedades mecânicas 36
3.4.1 Relação entre deformação e alongamento horizontal 36

3.4.2 Ensaios stress-strain 42
3.5 Dinâmica da desidratação 44

Capítulo 4—Arames empacotados em cavidades cilíndricas 54

4.1 Revendo arames e DNA 54
4.1.1 Empacotamento de arames 54
4.1.2 Diferentes morfologias 57
4.1.3 Empacotamento de DNA viral 59
4.2 Empacotamento tridimensional de arames plásticos 63
4.2.1 Empacotamento manual 63
4.2.2 Empacotamento em cavidades 70

Capítulo 5—Conclusões e perspectivas 81

Referências Bibliográficas 84

LISTA DE FIGURAS

1.1 Leis de escala aplicadas a biologia [1]. À esquerda, relação entre massa do corpo m e comprimento do segmento das pernas L e à direita relação entre a massa M e a área superficial L^2. Ambas mostrando a validade aproximada da proporção $m \sim L^3$. 2

1.2 Brócolis e samambaia do campo, dois fractais naturais que podem ser gerados por processos iterativos. 3

1.3 Processo iterativo para construção do triângulo de Sierpinski à esquerda e esponja de Menger à direita. 3

1.4 Exemplo de movimento browniano (Perrin) no qual as trajetórias formam uma estrutura fractal. 4

1.5 Papel riscado amassado para ser descartado e carro acidentado. Amassamento é um processo presente no cotidiano. 5

1.6 Folhas de papel amassadas. Na figura à esquerda vê-se as estruturas externas onde ficam concentradas a energia injetada no amassamento, as dobras e os vincos. Observe na figura à esquerda que as mesmas estruturas que formam a ″superfície externa‟formam a parte interna do objeto. Na figura à direita vemos um corte transversal em uma folha amassada mostrando as dobras e vincos espalhados por todo o corpo da bola amassada. 5

1.7 Empacotamento de fios em cavidades. Na figura à esquerda fio de cobre injetado em uma cavidade bidimensional de 100 mm de raio [2]. À direita injeção em uma cavidade esférica tridimensional de 75 mm de raio [2]. . . 6

1.8 Diferentes estruturas para o amassamento de uma folha elástica (a) e de uma folha elasto-plástica (b), ambas apresentando a formação de vincos e dobras [3]. 7

1.9 Amostra de nata logo após confeccionada e retirada com auxílio de um arame (esquerda) e amassada sob ação de seu próprio peso (direita). . . . 7
1.10 Amostras deformados por compressão, à esquerda, e cisalhamento, à direita. 8
1.11 Testes de compressão (a) e endentação (b) em espumas de poliuretano (PU) [4]. 8
1.12 Ensaio de compressão numa amostra gerando deformação horizontal δ_x e vertical δ_y. 9
1.13 Ensaio de cisalhamento numa amostra. A tensão tangencial ϕ é definida como a razão F/A, onde A é a área da superfície, e a deformação longitudinal δ_x como a razão x/H [5]. 9

2.1 A necessidade de alimentar as crias é satisfeita com a produção de leite própria dos mamíferos. À direita, fóssil de *Eomaia scansoria*, mais antigo ancestral dos mamíferos encontrado, mostrando pelos preservados. 10
2.2 Júpiter ordenhando a cabra Amalteia (Nicolas Poussin). 12
2.3 Se observarmos o leite em um microscópio com um pequeno aumento (5X) vemos um líquido uniforme porém turvo. Na ampliação de 500X, começamos a ver gotas esféricas de gordura, conhecidas como glóbulos de gordura. Na ampliação ainda maior (50.000 X), as micelas de caseína podem ser observados [6]. 16
2.4 Micrografia eletrônica de glóbulos de gordura do leite homogeneizado. . . 20
2.5 Coalescência parcial de glóbulos de gordura. 21
2.6 Quando a camada de nata é lentamente depositada em uma superfície horizontal ela é amassada em uma estrutura tri-dimensional pela ação de seu próprio peso [7]. 22
2.7 Fotografia de amostra de nata com diâmetro 3,1 cm, depositada num vidro de relógio. 23

2.8 À esquerda imagens de seções transversais das amostras de nata, em cima imagens com ausência de filtro de sinal e abaixo com fator de filtragem de 25%. À direita, plot da contagem de caixas para as amostras de nata. $N(\varepsilon)$ representa o número de caixas necessários para cobrir a imagem enquanto que ε, o tamanho da caixa, em pixels. A dimensão encontrada $\delta = 1,38 \pm 0,10$ para a seção transversal é estendida para a amostra tridimensional pela estimativa $D = 1 + \delta = 2,38 \pm 0,10$. 23

2.9 Relação entre a área (que corresponde à massa) com o diâmetro da nata amassada [7]. Em 2.9(a) temos a relação $A \sim {\phi_f}^{2,45\pm0,15}$ para amostras frescas, poucos minutos após a formação. Em 2.9(a) as medidas para amostras secas (10 dias após a preparação das amostras) nos dá a relação $A \sim {\phi_d}^{2,65\pm0,10}$ 24

3.1 Amostras tipo $T1$. 26

3.2 Amostras tipo $T2$. 27

3.3 Dimensões numa amostra de nata típica. 28

3.4 Imagem de corte transversal impressa em papel milimetrado, $\varepsilon(mm)$, e gráfico de contagem de caixas realizado resultando em dimensão efetiva $D = 1,86 \pm 0,02$. 28

3.5 Vemos acima o contorno do menor polígono que encerra as imagens de dois cortes em amostras diferentes e o contorno do menor círculo. Eles são traçados pelo FracLac ao fazer os processos de medida de dimensão fractal e taxa de preenchimento da figura. A figura, sem escala, representa imagens de amostras com aproximadamente 2cm de diâmetro. 29

3.6 Corte transversal feito em uma amostra de nata e sua imagem após ser editada usando o GIMP. 32

3.7 O mesmo corte mostrando o contorno do menor polígono que encerra a imagem e o contorno do menor círculo, como anteriormente. Novamente, as amostras tem cerca de 2cm de diâmetro. 32

3.8 Fractais matemáticos até a quinta geração. Curva de Koch à esquerda e conjunto de Cantor à direita. 33

3.9 Tapete de Sierpinski iterado três vezes. 33

3.10 Tapete hexagonal até quarta geração. 34
3.11 Membrana de nata de espessura 100μm. 35
3.12 Sargento usado como prensa e moedas como placas paralelas. 36
3.13 Amostras sendo mergulhadas em provetas com água destilada para serem re-hidratadas. 37
3.14 Resultados dos experimentos para duas amostras com hidratação original, sem serem re-hidratadas ($T1$, segunda remessa). Os erros são estatísticas em cima de sete medidas feitas ao longo do corpo das amostras. 38
3.15 Gráfico para o diâmetro transversal X versus $1 - \delta$ para amostras com re-hidratação. 38
3.16 Representação da adaptação do modelo de blobs para o nosso caso, cilíndrico. 38
3.17 Gráfico log-log mostrando a relação entre o diâmetro X e a quantidade $(1 - \delta_Y)$ para amostras com hidratação original. As barras de erro são estatísticas em cima de sete medidas ao longo do corpo das amostras. Foram encontrados os expoentes $-[0,45 \pm 0,05]$ (■) e $-[0,37 \pm 0,03]$ (•) 40
3.18 Gráfico log-log mostrando relação entre o diâmetro X e a quantidade $(1 - \delta_Y)$ para amostras re-hidratadas. Encontramos dos ajustes $-[0,37 \pm 0,02]$ (•), $-[0,46 \pm 0,04]$ (■), $-[0,39 \pm 0,03]$ (▲), $-[0,47 \pm 0,02]$ (×) e $-[0,35 \pm 0,03]$ (◊). 40
3.19 Gráfico para as amostras com hidratação original. Do ajuste, temos o expoente 0.41 ± 0.03. 41
3.20 Amostras re-hidratas com diâmetro normalizado pela amplitude. O ajuste linear nos dá $0,47 \pm 0,07$. 41
3.21 Uma das prensas utilizadas nos ensaios stress-strain e amostra de nata posicionada em outra prensa para iniciar o experimento. 42
3.22 Ensaio para deformação versus força com uma única amostra cilíndrica de nata (◯) e com quatro amostras (□) (submetidas juntas a compressão, sendo o resultado mediado por quatro). 43

3.23 (a)Ensaio stress-strain mostrando relação entre δ e F para folhas de alumínio: (▲) espessura t =7 μm e tamanho da folha L = 15, 20, 40 e 50 cm; (□) espessura t = 35 μm e L = 10, 15, 25 e 40 cm. (b)Gráfico log-log de deformação versus força para amostras de nata. 44
3.24 Amostras de nata depositadas sobre uma superfície de vidro. 45
3.25 Recipientes onde eram depositadas as amostras. Elas permaneciam durante o tempo do experimento nestes potes cobertas por um filtro de papel de forma a permitir a evaporação. 45
3.26 Amostra contaminada com mofo. 45
3.27 Gráfico da massa M versus o tempo t. 46
3.28 Média ao longo do tempo das massas da amostras. As barras de erro são relativas as seis amostras usadas, a menos dos últimos quatro pontos. O erro na medida do tempo é muito pequeno em relação a escala usada e não aparece no gráfico. 46
3.29 Gráfico da massa normalizada pelo valor da primeira medida, dada como *M(t=0)*. 47
3.30 Gráfico da média da massa normalizada e a média do tempo de existência da amostra. 47
3.31 Gráfico log-linear da relação entre as razões na massa e o tempo para o decaimento exponencial, obtendo os tempos de relaxação, em horas: 208±9 (◯), 226 ± 7 (□), 252 ± 7 (◊), 263 ± 8 (+), 262 ± 7 (▷) e 289 ± 10 (×). 48
3.32 Mesmo gráfico anterior mas fazendo-se a média sobre as seis amostras. . 49
3.33 Relaxamento do tipo exponencial esticado. Neste caso obtivemos os seguintes tempos de relaxação: 355 ± 5 (◯), 328 ± 3 (□), 328 ± 2 (◊), 322 ± 2 (+), 362 ± 2 (▷) e 445 ± 9 (×). 50
3.34 Mesmo gráfico da figura anterior mas fazendo-se média sobre todas as amostras. 51
3.35 Plot original da massa normalizada pela massa inicial. 51
3.36 Mesmo gráfico anterior, mas tomando-se as médias $< M(t)/M(t=0) >$. 52

4.1 Formação de um laço durante a injeção de arame numa cavidade bidimensional. 55

4.2 Resultados obtidos em [8] para o empacotamento manual usando arame de solda. Na direita temos a relação massa-tamanho $L = 0,032 \cdot (\langle\xi\rangle/\rho)^{2,75}$ com $\langle\xi\rangle$ a média de sete medidas do diâmetro feitas em sete amostras, L o comprimento e ρ o diâmetro do arame. Na figura 4.2(b) a expressão para a resistência elétrica $100 \cdot \rho \cdot R = 0,25 \cdot \langle\xi\rangle^{-0,64}\Omega$ m, sendo R a resistência elétrica. 56

4.3 Configurações para o empacotamento bidimensional de arame em função da plasticidade e do coeficiente de atrito (a) e resultados de experimentos (parte superior) e de simulações (parte inferior) (b) [9]. 58

4.4 Imagens de tomografia por raio-X de experimentos feitos em [10]. 58

4.5 Modelo de empacotamento para DNA viral [11]. 61

4.6 Na esquerda, imagem feitas da mesma forma que em [12] e, na direita, esquemas interpretativos da disposição de DNA na forma de toróides torcidos. As micrografias se relacionam com os esquemas na forma esquerda(direita), de modo que temos: a(a), "não há"(b), b(d), c(c), d(e) [13]. 62

4.7 Diversas etapas do processo de empacotamento no modelo de cristalização nemática [14]. 62

4.8 Tabela apresentada em [15] mostrando dados de empacotamento para 11 diferentes vírus 4.8(a). Utilizando os dados da tabela ao lado plotamos a relação massa-tamanho para o diâmetro das cápsulas virais e o comprimento do material genético, em **Kbp** (bp - base par). Sendo L o comprimento do material genético e d o diâmetro da cápsula, a expressão que melhor aproxima os dados é $L = 0,01 \cdot d^{1,9\pm0,4}$. 63

4.9 Dependência do comprimento do DNA versus diâmetro da cápsula viral para 45 espécies diferentes (Veja texto para detalhes). Da regressão obtemos $L \sim 0,009 \cdot d^{1,8\pm0,2}$, em concordância com Figura 4.8. 64

4.10 Empacotamento de arame feito em cavidade retangular quase-bidimensional [16]. O tamanho dos laços diminui gradualmente à medida que o fio é inserido na cavidade. 66

4.11 Em 4.11(a) uma amostra bastante compacta feita com arame de 505mm. Com o crescimento do tamanho ela pode ficar mais instável 4.11(b). Em 4.11(c) temos uma amostra feita com 76160mm de arame injetando os laços dentro da própria estrutura. 66

4.12 4.12(a) Todas as 52 amostras produzidas utilizando pedaços de arame galvanizado. 4.12(b) Na figura vemos uma amostra pra cada uma das onze famílias. A primeira, extrema esquerda, foi feita com um arame de 505 mm de comprimento e tem $9,7 \pm 0,7$ mm de diâmetro enquanto que para a última utilizou-se um arame de 76160 mm resultando numa amostra com 73 ± 1 mm de diâmetro. 4.12(c)Relação massa-tamanho para as amostras esferóides de arame amassado. A expressão que melhor se ajusta às medidas é dado pela expressão $L = 1,97 \cdot X^{2,41 \pm 0,06}$ com coeficiente de correlação acima de 0,99. 67

4.13 Modelo do empacotamento de DNA dentro da cápsula viral se ajustando de forma cilíndrica. Na figura, R é a distância entre o eixo central da cápsula cilíndrica e a camada mais interna de DNA, R_{out} é a distância entre o eixo central da cápsula cilíndrica e a camada mais interna de cápsula e d_s a distância entre os anéis formados no empacotamento do DNA viral [15]. . 71

4.14 Uma das seringas usadas como cavidade. 72

4.15 Algumas das cavidades usadas nos experimentos. 72

4.16 Desenhos esquemáticos da disposição dos arames nas cavidades. Em 4.16(a) vemos a estrutura em anéis da *CO*, os laços da *CD* estão apresentadas em 4.16(b) e uma das formas da *CM* em que a parte inferior da estrutura é formado por anéis circulares e a superior é formada por laços desordenados é mostrada 4.16(c). 73

4.17 Frequência em que apareceram as configurações (*CD, CM e CO*)em nossos experimentos em função da fração de empacotamento média (0,07; 0,12 e 0,16, respectivamente). 73

4.18 Resultado de experimento originando em configuação ordenada. 74

4.19 L vs. V para configuração ordenada. Da regressão obtemos $L = 623 \cdot V^{0,8\pm0,2}$, com L em mm e V em ml. O coeficiente de correlação é superior a 0,87. 75
4.20 *CO* apresenta as mais altas frações de empacotamento mas costuma ocorrer em pequenas cavidades. 75
4.21 Uma das amostras apresentando *CD*. Aparentemente os laços se distribuem mais homogeneamente no espaço do que nas outras configurações. Isso faz com que a interação (espalhamento) arame-arame cresça e a fração de empacotamento diminua. 76
4.22 Relação entre L e V encontrada na configuração desordenada. No gráfico, a linha contínua é dada pela expressão $L \sim 443 \cdot V^{0,78\pm0,03}$ com cc superior a 0,98. Nota-se que a qualidade do ajuste melhora significativamente em relação à Figura 4.19 77
4.23 A *CD* é caracterizada pelas baixas frações de empacotamento. 77
4.24 Resultado de experimento originando em configurações mistas. 78
4.25 Para a configuração mista observa-se que a relação que melhor se ajusta entre o comprimento e o volume é $L = 713 \cdot V^{0,76\pm0,02}$ com cc superior a 0,98. Nota-se que a qualidade do ajuste é comparável ao da Figura 4.22. 79
4.26 A *CM* ocupa regiões pertencentes as duas configurações anteriores. . . . 79
4.27 Obtemos a expressão $L = 0,99 \cdot V^{0,78\pm0,02}$ para o comportamento geral dentro de cavidades cilíndricas com cc acima de 0,98. 80

5.1 Membrana de nata. 82
5.2 Tapete hexagonal como modelo para membrana empacotada de nata. . . 82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentamos os conceitos básicos utilizados no estudo que desenvolvemos com sistemas biológicos. Mostramos o conceito e importância de leis de escala na Física, assim como fazemos uma breve introdução sobre fractais, tema de grande interesse da Matemática, Física, Ciência de Materias entre outras áreas do conhecimento. O estudo de amassamento em sistemas físicos e uma discussão sobre propriedades mecânicas dos materiais encerram o capítulo.

1.1 LEIS DE ESCALA

Até poucas décadas atrás, acreditava-se que na natureza, o comportamento estatístico dos sistemas deveria seguir basicamente as distribuições gaussianas. Mas, pelo contrário, tem sido observado cada vez mais, nas últimas décadas, que sistemas sem escala aparecem em quase todos os sistemas e fenômenos naturais [17]. Isso vale tanto para funções-distribuições quanto para relações envolvendo duas variáveis físicas. Assim, na Figura 1.1 exemplificamos duas leis de escala ditas ″triviais‟de interesse biológico.

Contudo, leis de escala não triviais têm sido descobertas com frequência crescente a partir da segunda metade do século passado. Em geral, toda a fenomenologia envolvendo leis de escala nas ciências podem ser acomodadas dentro de um esquema envolvendo funções homogêneas do tipo

$$N(\lambda \cdot T) = \lambda^{\alpha} \cdot N(T), \tag{1.1}$$

onde λ é um fator de escala positivo e α é um expoente (trivial ou não-trivial), 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. Essas leis dão uma visão precisa das mudança nas características do sistema quando da mudança na escala da análise, como por exemplo no estudo dimensional de sistemas.

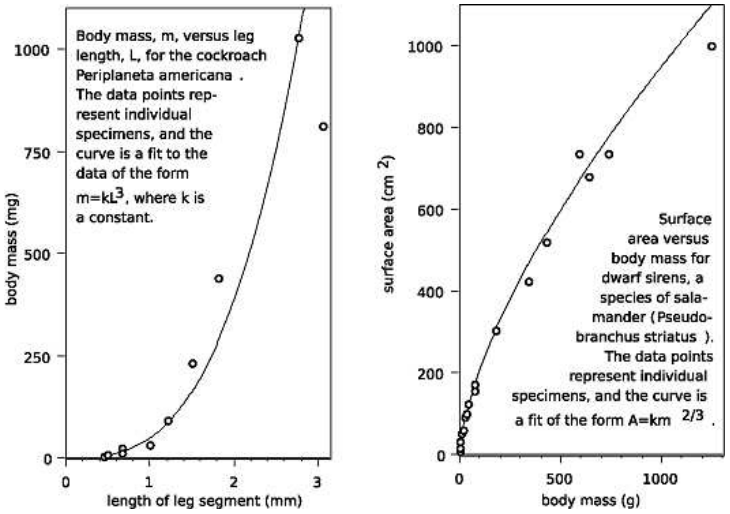


Figura 1.1 Leis de escala aplicadas a biologia [1]. À esquerda, relação entre massa do corpo m e comprimento do segmento das pernas L e à direita relação entre a massa M e a área superficial L^2. Ambas mostrando a validade aproximada da proporção $m \sim L^3$.

Leis de potência ocorrem na distribuição de tamanhos de ilhas, em problemas de percolação e fragmentação [17], na caracterização de fenômenos críticos, distribuição de terremotos, extinção de espécies e crashes de bolsas de valores [18], entre tantos. Em estruturas amassadas podemos encontrar leis de escala caracterizando propriedades desde a estrutura geométrica do sistema [19] até sua resposta a esforços mecânicos [20]. Esta dissertação apresenta nos Capítulos 3 e 4 várias leis de escala descobertas a partir de medidas experimentais diretas.

1.2 FRACTAIS

O estudo de fractais, ainda sem esta denominação, foi iniciado em meados do século XIX, porém, as bases da geometria fractal começaram a se fundar desde o século XVII quando Gottfried Leibniz estudou auto-similaridade recursiva [17]. Os fractais chegaram a ser conhecidos como os monstros ou demônios da matemática e sua denominação só surgiu em 1975, dado por Benoît Mandelbrot [17]. Fractais matemáticos são criados a partir de uma função que é iterada de forma recursiva infinitamente. Essas estruturas possuem diversas propriedades interessantes, entre elas:

1. possuem dimensão de Haussdorff (que coincide com a dimensão de contagem de caixas) maior que a dimensão topológica e menor que a dimensão de embebimento

(a dimensão do espaço onde está mergulhado o sistema);

2. são auto-similares (ao menos estocasticamente);

3. tem uma definição simples e recursiva.

A Figura 1.2 abaixo apresenta dois exemplos de estruturas fractais naturais, enquanto a Figura 1.3 apresenta mais dois exemplos de estruturas matemáticas obtidas através de processos iterativos determinísticos.

Figura 1.2 Brócolis e samambaia do campo, dois fractais naturais que podem ser gerados por processos iterativos.

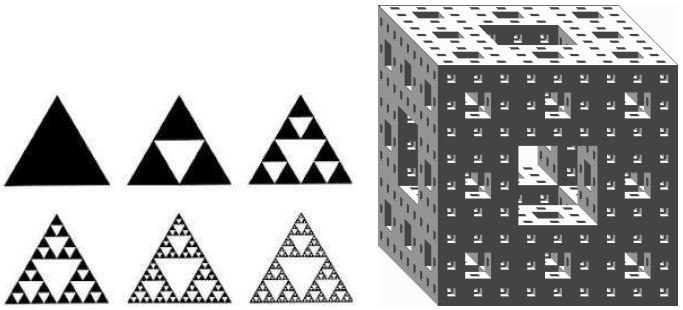


Figura 1.3 Processo iterativo para construção do triângulo de Sierpinski à esquerda e esponja de Menger à direita.

Os fractais podem ser também estocásticos, ou seja, não determinísticos como, por exemplo, no caso das trajetórias do movimento browniano, ilustrado na Figura 1.4 [21].

Nos estudos de sistemas fractais uma das características básicas é o expoente que relaciona a massa do sistema com o tamanho, uma lei de escala conhecida como *relação massa-tamanho*, dada pela expressão

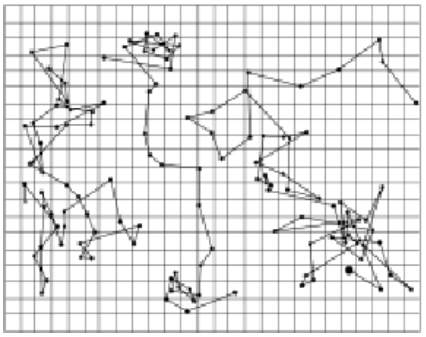


Figura 1.4 Exemplo de movimento browniano (Perrin) no qual as trajetórias formam uma estrutura fractal.

$$M(R) \sim R^{D_M}. \tag{1.2}$$

o expoente D_M coincide com a dimensão de contagem de caixa D' [22] e é obtida ao se cobrir uma estrutura com uma rede de quadrados de lado ε, e, contando os quadrados ocupados pela estrutura $N(\varepsilon)$, obtemos a relação

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D'}. \tag{1.3}$$

Neste caso, $D' = D_M$ é a *dimensão fractal* do sistema. No entanto o método da contagem de caixa pode ser usado para estudar a dimensão de qualquer quantidade que possa ser representada graficamente.

1.3 AMASSAMENTO

Amassamento é um processo que sempre esteve presente na vida no planeta Terra. Desde um simples amassamento inconsciente, como pisar em uma folha de árvore caída ao chão, até o processo de amassar um objeto para fazê-lo caber num receptáculo ou simplesmente para descartá-lo. Nesses processos as propriedades relativas à geometria do corpo envolvido são alteradas, ou seja, ao amassar um copo de plástico ele ficará mais compacto, mais resistente a novas compactações e conterá menos volume útil, mas as propriedades do material continuarão sendo as mesmas (figuras 1.5 e 1.6).

O amassamento é um processo que muda determinadas características da geometria do corpo, como a forma de ocupação do espaço, e nas regiões onde ocorrem as transformações

Figura 1.5 Papel riscado amassado para ser descartado e carro acidentado. Amassamento é um processo presente no cotidiano.

Figura 1.6 Folhas de papel amassadas. Na figura à esquerda vê-se as estruturas externas onde ficam concentradas a energia injetada no amassamento, as dobras e os vincos. Observe na figura à esquerda que as mesmas estruturas que formam a ″superfície externa‶ formam a parte interna do objeto. Na figura à direita vemos um corte transversal em uma folha amassada mostrando as dobras e vincos espalhados por todo o corpo da bola amassada.

geométricas há o aparecimento de estruturas onde a energia fica localizada. Seu estudo começou em meados dos anos 80 com a análise de superfícies (bolas de papel) amassadas [19], quando se observou que tais estruturas têm comportamento fractal. Na década seguinte começaram os estudos do amassamento de fios metálicos injetados em cavidades tridimensionais [8].

É possível amassar objetos bidimensionais, superfícies ou membranas, como uma folha de papel, que possui dimensão topológica $d_T = 2$. Ao ser amassada em formato aproximadamente esférico, a superfície passa a estar embebida em um ambiente tridimensional mas continua, evidentemente, com a mesma dimensão topológica. Por outro lado, a análise dessas estruturas mostra que elas não preenchem todo o espaço tridimensional, tendo uma dimensão fractal $D = 2,5$ [19]. Este interessante resultado deriva do fato de processos de amassamento dependerem tanto de aspectos entrópicos quando da impene-

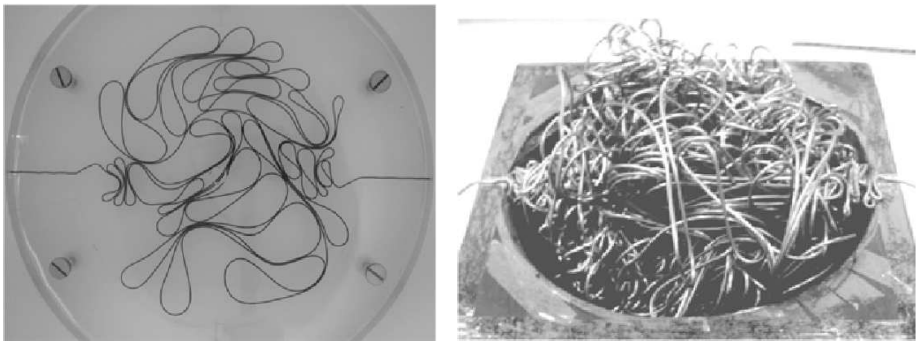


Figura 1.7 Empacotamento de fios em cavidades. Na figura à esquerda fio de cobre injetado em uma cavidade bidimensional de 100 mm de raio [2]. À direita injeção em uma cavidade esférica tridimensional de 75 mm de raio [2].

trabilidade da matéria, como será visto no capítulo 4 desta dissertação.

Da mesma forma fios, que podem ser confinados em cavidades bidimensionais ou tridimensionais (Figura 1.7), devido às interações de auto-exclusão e à energia elástica de curvatura, não conseguem preencher todo o espaço. Assim, ainda que possuam dimensão topológica $d_T = 1$, ao serem confinados em cavidades bidimensionais formam estruturas com dimensão $D = 1,9 \pm 0,1$, enquanto que em cavidades esféricas tridimensionais os experimentos mostraram o expoente $D = 2,7 \pm 0,2$ [2].

Tanto para fios quanto para folhas de papel, as formas geradas pelo processo de amassamento são caracterizadas por determinados padrões geométricos específicos, padrões estes que dão origem à condensação de energia elástica nessas regiões. No caso dos fios vemos estruturas bidimensionais fechadas chamadas laços (Figura 1.7) e para a folha de papel temos a formação de vincos ou dobras e cones aplicáveis (figuras 1.6 e 1.8).

Neste trabalho iremos estudar no Capítulo 3 o empacotamento tridimensional de uma membrana formada pelo leite ao ser fervido. Esta membrana, que comumente chamamos de nata, se forma espontaneamente na superfície do leite e, ao ser retirada colapsa numa estrutura amassada devido ao próprio peso (Figura 1.9).

1.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

O estudo de propriedades mecânicas dos materiais, além do seu interesse intrínseco dentro da Física, é muito importante tanto para a ciência de materiais quanto para a engenharia devido, por exemplo, a necessidade de se encontrar materiais mais resistentes e baratos.

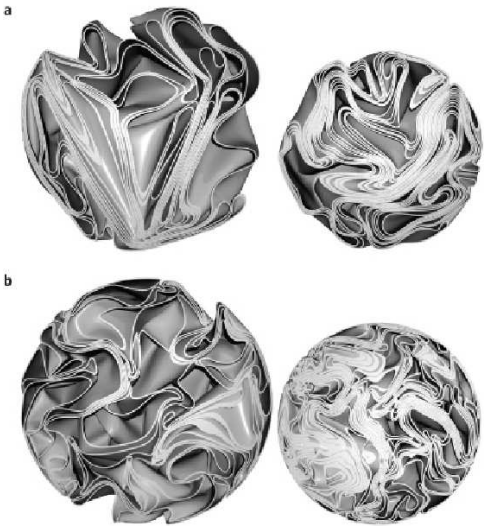


Figura 1.8 Diferentes estruturas para o amassamento de uma folha elástica (a) e de uma folha elasto-plástica (b), ambas apresentando a formação de vincos e dobras [3].

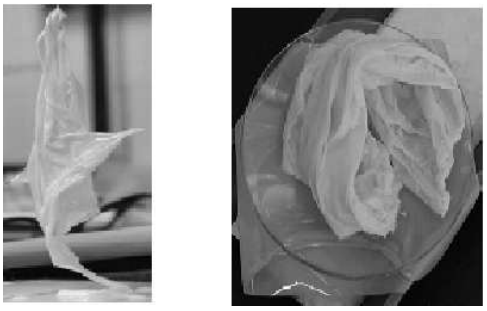


Figura 1.9 Amostra de nata logo após confeccionada e retirada com auxílio de um arame (esquerda) e amassada sob ação de seu próprio peso (direita).

O principal objetivo é a caracterização de materiais quanto à resposta a influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis ou irreversíveis e resistirem à fratura.

Essas características são avaliadas por meio de ensaios onde se estudam as tensões aplicadas com as deformações geradas no corpo de prova, por exemplo, fazendo relações entre a tensão axial ou de cisalhamento e a deformação gerada por compressão ou elongamento ou torque [4] (Figuras 1.10 a 1.13).

As deformações geradas são sempre medidas como as diferenças relativas nas quantidades observadas. Se determinada quantidadade A_0 num corpo é alterada até certo valor A, a deformação final é tomada como,

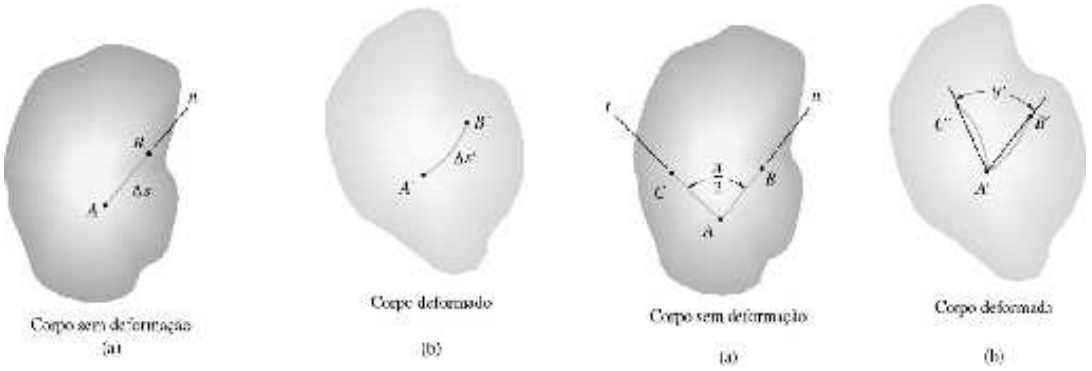


Figura 1.10 Amostras deformados por compressão, à esquerda, e cisalhamento, à direita.

$$\delta_A = \frac{A - A_0}{A_0}, \tag{1.4}$$

onde A pode ser a altura, o diâmetro ou simplesmente a distância entre dois pontos.

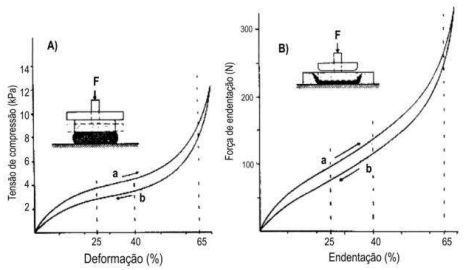


Figura 1.11 Testes de compressão (a) e endentação (b) em espumas de poliuretano (PU) [4].

As principais grandezas envolvidas no estudo das propriedades mecânicas são as tensões que limitam determinados regimes, como regime elástico e plástico, e as deformações geradas, assim como as relações entre elas, como o coeficiente de Poisson ν [4]. O coeficiente de Poisson (equação 1.5) é definido como o negativo da razão entre a deformação relativa horizontal (eixo ortogonal ao eixo de aplicação da força) e a deformação relativa vertical (eixo de aplicação da força) como mostrado na figura 1.12,

$$\nu = -\frac{\delta_x}{\delta_y}, \tag{1.5}$$

Podemos definir ainda outras grandezas a partir das relações entre as tensões aplicadas e as deformações geradas, usando, por exemplo, os conceitos de módulo de elasticidade ou módulo de Young Y como a razão entre a tensão axial σ_y e a deformação axial δ_y.

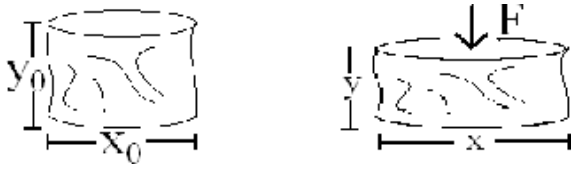


Figura 1.12 Ensaio de compressão numa amostra gerando deformação horizontal δ_x e vertical δ_y.

O módulo de corte S pode ser definido como a razão entre a tensão tangencial ϕ e a deformação longitudinal δ_x (Figura 1.13). O módulo de Young, o módulo de corte e a razão de Poisson estão relacionados pela expressão [5]

$$Y = 2S(1 + \nu). \tag{1.6}$$

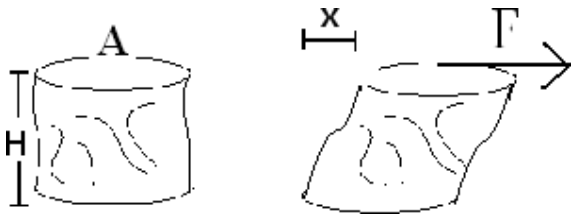


Figura 1.13 Ensaio de cisalhamento numa amostra. A tensão tangencial ϕ é definida como a razão F/A, onde A é a área da superfície, e a deformação longitudinal δ_x como a razão x/H [5].

No capítulo seguinte iremos comentar as propriedades físicas e químicas do leite, objeto de estudo do Capítulo 3. Neste último capítulo caracterizamos as amostras usadas quanto às grandezas físicas como massa e dimensões assim como pelas características do empacotamento, além de apresentar os estudos de sua natureza fractal e alguns ensaios quanto às propriedades mecânicas, ente outras. No capítulo 4 apresentaremos o estudo do empacotamento de arames em cavidades cilíndricas e, por fim, apresentamos os principais resultados e perspectivas no último capítulo.

CAPÍTULO 2

CARACTERÍSTICAS DO LEITE

"Blues means what milk does to a baby. Blues is what the spirit is to the minister. We sing the blues because our hearts have been hurt, our souls have been disturbed. "

—ALBERTA HUNTER

O leite é uma substância nutritiva secretada pelas fêmeas de todas as espécies de mamíferos, incluindo os monotremados (ornitorrinco, por exemplo) para alimentar seus filhotes. Ele é produzido pelas glândulas mamárias, localizadas uma em cada mamilo, tendo a maior parte dos mamíferos duas glândulas, ou dois conjuntos de glândulas. A secreção produzida dias antes do parto é chamada colostro.

Assim como o mel, o leite é a única substância na dieta que é produzido na natureza apenas com finalidade alimentícia [6]. A principal função do leite é nutrir os filhotes até que sejam capazes de digerir outros alimentos, porém, ainda cumpre as funções de proteger o trato gastro-intestinal das crias contra toxinas, inflamações e antígenos e ajuda a regular os processos de obtenção de energia, contribuindo para a saúde metabólica.

Figura 2.1 A necessidade de alimentar as crias é satisfeita com a produção de leite própria dos mamíferos. À direita, fóssil de *Eomaia scansoria*, mais antigo ancestral dos mamíferos encontrado, mostrando pelos preservados.

A produção de leite para nutrir as crias pode ter sido um salto evolutivo associado ao hormônio prolactina. Há indícios que desde o fim do triássico (251 a 199,6 milhões de

anos) havia organismos com sinais de lactância e, ainda que existam dificuldades, vários enfoques aproximam a data da aparição do leite na história evolutiva:

- em primeiro lugar, a caseína, mais abundante proteína do leite, tem uma função, comportamento e inclusive motivos estruturais similares à vitelogenina, principal proteína dos ovos dos insetos e da maioria dos vertebrados. A caseína apareceu entre 200 e 310 milhões de anos atrás. Observa-se que, ainda que em monotremados exista a vitelogenina, ela foi substituída progressivamente pela caseína, permitindo um menor tamanho dos ovos e finalmente sua retenção intra-uterina,

- por outro lado, observam-se modificações anatômicas nos cinodontos (antepassados dos mamíferos que viveram no permiano, entre 299 e 250 milhões de anos atrás) avançados que só se explicam pela aparição da lactância, como o pequeno tamanho corporal, ossos epipúbicos (ossos que se projetam da cintura pélvica, elementos que se perderam na evolução dos mamíferos placentários) e baixo nível de reposição dental.

O mais antigo ancestral dos mamíferos placentários é o *Eomaia scansoria* (Figura 2.1), cujo fóssil encontrado na China data de 125 milhões de anos [23] e acredita-se que contava com a capaciade de produzir leite porém não possuía placenta.

2.1 CARACTERÍSTICAS HISTÓRICAS E GEOGRÁFICAS

2.1.1 O leite na história da humanidade

Por volta de doze mil anos atrás iniciou-se a sedentarização das populações humanas, sendo a primeira revolução agrícola caracterizada pela mudança da caça e coleta para o assentamento e desenvolvimento de técnicas de plantio e domesticação de animais [24]. Esse fenômeno foi nomeado pelo arqueólogo inglês Gordon Childe como Revolução Neolítica, inciada primeiramente na Índia e Oriente Médio. A partir dessa época o leite começou a entrar na dieta humana.

O primeiro animal a ser domesticado foi a vaca, até hoje a principal fonte de leite animal para consumo humano. Em seguida foi domesticada a cabra e por último a ovelha, por volta de 11000 a 10000 atrás.

Até a Idade Média o armazenamento de leite era precário, sendo praticamente impossível conservá-lo apropriado para consumo. Então ele era consumido fresco ou como queijo, o primeiro derivado consumido formado, a princípio, pela coagulação do leite. Logo depois da Idade Média foram criados novos laticínios como a manteiga.

Dessa forma o consumo do leite na dieta tradicional variou muito em diversas regiões do mundo. Os países tropicais não foram tradicionais consumidores de leite, diferentemente dos países mais ao norte, Europa (principalmente Escandinávia) e América do Norte. Nos países tropicais, as altas temperaturas e falta de refrigeração levaram à incapacidade de produzir e armazenar leite fresco, o leite era então consumido imediatamente ou convertido em produtos mais estáveis como leites fermentados. Com o aperfeiçoamento dos sistemas de transportes por volta de 1830, durante a Revolução Industrial, pôde haver melhorias na distribuição do leite, levando a possibilidade de transportá-lo do campo à cidade. Desde então houveram novas inovações quanto as formas de processamento do leite, como a pasteurização, criada em 1864 por Luis Pasteur.

Figura 2.2 Júpiter ordenhando a cabra Amalteia (Nicolas Poussin).

2.1.2 Produção e consumo

O total de leite consumido por pessoa varia muito nas diversas regiões do mundo, tanto por questões históricas como por geo-climáticas, como mencionado anteriormente (tabela 2.1).

País	Leite líquido (litros)	Queijo (Kg)	Manteiga (Kg)
Finlândia	183.9	19.1	5.3
Suécia	145.5	18.5	1.0
Irlanda	129.8	10.5	2.9
Holanda	122.9	20.4	3.3
Noruega	116.7	16.0	4.3
Espanha (2005)	119.1	9.6	1.0
Suíça	112.5	22.2	5.6
Reino Unido (2005)	111.2	12.2	3.7
Austrália (2005)	106.3	11.7	3.7
Canadá (2005)	94.7	12.2	3.3
União Européia (25 países)	92.6	18.4	4.2
Alemanha	92.3	22.4	6.4
França	92.2	23.9	7.3
Nova Zelândia	90.0	7.1	6.3
Estados Unidos	83.9	16.0	2.1
Áustria	80.2	18.8	4.3
Grécia	69.0	28.9	0.7
Argentina (2005)	65.8	10.7	0.7
Itália	57.3	23.7	2.8
México	40.7	2.1	N/A
China (2005)	8.8	N/A	N/A

Tabela 2.1 Consumo anual de leite e derivados per capita em várias regiões. Fonte, International Dairy Federation, Bulletin 423/2007.

Porém o avanço nos meios de distribuição tornou possível a integração de diversas regiões e assim, produtores de leite e derivados (assim como diversos outros produtos) antes fadados a atender o consumo local podem atingir muitas outras regiões consumidoras.

Observa-se que mesmo em regiões como na Europa o costume do consumo de leite varia muito, como vemos na tabela acima o alto consumo de leite líquido em países como Finlândia, Noruega e Suécia comparado com França e Itália onde o consumo de queijos predomina. Evidentemente o clima de tais regiões influencia intimamente esse costume desde que a preservação do leite na forma líquida em países de clima quente é historicamente menos tradicional. Na tabela 2.2 abaixo motramos a produção anual de leite por país, considerando-se os mais importantes.

País	Produção de leite de vaca (10^3 toneladas)
Estados Unidos	82.462
Índia	39.759
China	31.934
Rússia	31.100
Alemanha	27.955
Brasil	25.750
França	24.195
Nova Zelândia	15.000
Reino Unido	14.359
Ucrânia	13.287
Polônia	11.970
Itália	11.186
Holanda	10.995
México	10.352
Argentina	10.250
Turquia	10.000
Austrália	9550
Canadá	7854

Tabela 2.2 Produção anual de leite bovino em vários países do mundo. Fonte, International Dairy Federation, Bulletin 423/2007.

2.2 COMPOSIÇÃO

Muitos fatores influenciam na composição do leite, desde variações de raça, forma de criação e alimentação dos rebanhos à variações sazonais e geográficas. Dessa forma apenas uma composição aproximada pode ser dada. O principal componente é a água, que representa aproximadamente 87% da composição do leite (variando entre 85,5% e 88,7%). Dos componentes sólidos, 3,9% é gordura, (variando entre 2,4% e 5,5%) e o restante é formado por proteínas, enzimas, gases, ácidos, vitaminas, lactose e minerais:

- 87,3% água (variando entre 85,5% e 88,7%)
- 3,9% gordura (variando entre 2,4% e 5,5%)
- 8,8% sólidos não-gordurosos (variando entre 7,9% e 10,0%):
  - proteínas 3,25% (3/4 caseína)
  - lactose 5,0% (variando entre 4,7% e 5,2%)

  - minerais 0,65% Ca, P, Mg, K, Na, Zn, Cl, Fe, Cu, sulfato, bicarbonato e muitos outros
  - ácidos 0,18% citrato, metanoato, acetato, ácido lático, oxalato
  - enzimas peroxidase, catalase, fosfatase, lipase
  - gases oxigênio, nitrogênio
  - vitaminas A, C, D, tiamina, riboflavina, outras

Esses elementos são responsáveis pelas propriedades funcionais e aptidão do leite para processamento. As partes do leite costumam ser classificadas na seguinte forma:

- **Plasma** = leite - gordura (leite desnatado)
- **Soro** = plasma - micelas de caseína
- **Sólidos não-gordurosos (SNG)** = proteinas, lactose, minerais, acidos, enzimas, vitaminas
- **Sólidos totais (ST)** ou **extrato seco total (EST)** = gordura + SNG

Porém, não só a composição é importante na determinação dessas propriedades mas também suas distribuições e interações, de forma que sua estrutura física deve ser examinada. Devido à sua função na natureza o leite está na forma líquida e pode ser descrito como (Figura 2.3):

- uma *emulsão* de óleo em água com glóbulos de gordura dispersos na fase de soro
- uma *suspensão coloidal* das micelas de caseína, proteínas globulares e partículas lipo-proteícas
- uma *solução* de lactose, proteínas solúveis, minerais, vitaminas e outros componentes.

A composição do leite também pode variar de acordo com o estágio de lactação: no colostro, o conteúdo de proteína é maior e o de lactose encontra-se reduzido.

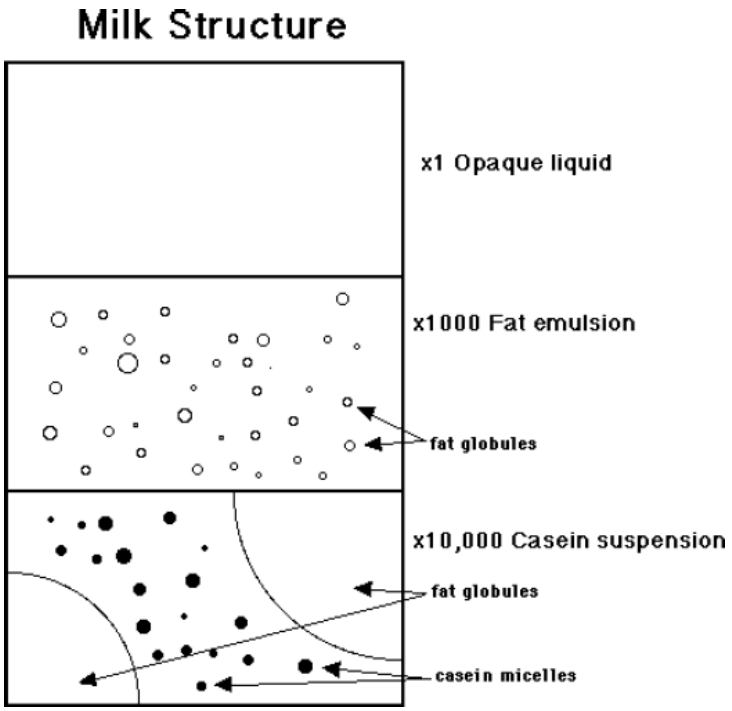


Figura 2.3 Se observarmos o leite em um microscópio com um pequeno aumento (5X) vemos um líquido uniforme porém turvo. Na ampliação de 500X, começamos a ver gotas esféricas de gordura, conhecidas como glóbulos de gordura. Na ampliação ainda maior (50.000 X), as micelas de caseína podem ser observados [6].

- **Carboidratos** a lactose é o principal carboidrato do leite, ainda que sejam encontrados outros como a glicose e a galactose. A lactose é um dos elementos mais estáveis no leite, isto é, menos sujeito a variações, e o carboidrato em maior quantidade. A lactose é um dissacarídeo formado exatamente por glicose e galactose (ambos monossacarídeos) e compreende aproximadamente 52% dos sólidos totais do leite desnatado e 70% dos sólidos encontrados no soro do leite. É produzida pelas células epiteliais da glândula mamária e é a principal fonte de energia dos recémnascidos. Controla o volume de leite produzido, atraindo a água do sangue para equilibrar a pressão osmótica na glândula mamária. A quantidade de água do leite e, conseqüentemente, o volume de leite produzido pela vaca, depende da quantidade de lactose secretada na glândula mamária. A concentração de lactose no leite é de aproximadamente 5% (4,7% a 5,2%).

- **Proteínas** as proteínas representam entre 3% e 4% dos sólidos encontrados no leite. A porcentagem de proteína varia, dentre outros fatores, com a raça e é proporcional

à quantidade de gordura presente no leite. Existem vários tipos de proteína no leite. A principal delas é a caseína, que apresenta alta qualidade nutricional e é muito importante na fabricação dos queijos. A caseína é produzida pelas células secretórias da glândula mamária e encontra-se organizada na forma de micelas, que são agrupamentos de várias moléculas de caseína juntamente com cálcio, fósforo e outros sais. Cerca de 95% da caseína total do leite está nessa forma. As micelas de caseína junto com os glóbulos de gordura são responsáveis por grande parte das propriedades relativas à consistência e à cor dos produtos lácteos. A caseína não é facilmente alterada pelo calor, permanecendo bastante estável quando o leite é pasteurizado. Entretanto, quando ocorrem mudanças na acidez do leite, há rompimento da estrutura das micelas, o que faz a caseína precipitar e formar coágulos. A gordura e a caseína têm importância fundamental para a manufatura de vários derivados lácteos, sendo que representam a maior concentração de elementos sólidos dos queijos.

- **Sais minerais e vitaminas** o leite é uma fonte excelente da maioria dos sais minerais necessários para o desenvolvimento dos indivíduos jovens, uma vez que todos os 22 minerais considerados essenciais para a dieta humana estão presentes nele. O cálcio e o fósforo do leite apresentam alta disponibilidade, em parte porque se encontram associados à caseína. Por isso, o leite é a melhor fonte de cálcio para o crescimento do esqueleto dos indivíduos jovens e para a manutenção da integridade dos ossos dos adultos. O conteúdo de ferro é baixo. O leite é uma importante fonte de vitaminas, algumas se associam com a gordura (A, D, E e K), enquanto outras se associam com a parte aquosa. Dentre as últimas, estão as do complexo B e a vitamina C. Mais de dez vitaminas diferentes do complexo B são encontradas no leite. Entretanto, com exceção da vitamina B2 (riboflavina), as outras são encontradas em quantidades pequenas. As vitaminas do complexo B são produzidas no estômago composto (rúmen) dos animais. O leite é uma fonte importante de vitamina C (ácido ascórbico), mas esta é rapidamente oxidada na presença de cobre em um produto biologicamente inativo.

- **Gordura** a gordura do leite está presente na forma de pequenos glóbulos, suspensos na fase aquosa. Cada glóbulo é envolvido por uma camada formada por um

componente da gordura denominado fosfolipídio. Essa camada forma uma membrana que impede a união de todos os glóbulos. Desse modo, a gordura do leite é mantida na forma de suspensão. A maior parte da gordura do leite é constituída de triglicerídios, que são formados por ácidos graxos ligados ao glicerol. A fração de gordura do leite serve de veículo para as vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), colesterol e outras substâncias solúveis em gordura, como os carotenóides (provitamina A), que dão ao leite sua cor amarelocreme. A concentração de gordura no leite varia geralmente entre 2,4% e 5,5%, em razão de diferenças entre raças, estágio da lactação e de acordo com a alimentação dos animais. Desde que as gorduras são as principais responsáveis pela formação da nata, objeto de estudo neste trabalho, iremos detalhar mais suas propriedades mais adiante.

Fonte: Embrapa

2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DO LEITE

- **Densidade:** a densidade do leite é dependente de diversos fatores como a temperatura na hora da medida assim como o histórico de temperatura ao qual a amostra foi submetido e a inclusão de ar. Com tudo isso em mente a densidade do leite varia entre 1027 kg/m^3 a 1033 kg/m^3 na temperatura de $20C$.

- **Viscosidade:** a viscosidade do leite é importante para determinar a taxa de cremosidade, de transferência de massa e calor e condições de escoamento no processamento de leite. A viscosidade depende da temperatura e do pH devido a variação no volume ou desnaturação das proteínas do leite. Leite e leite desnatado apresentam comportamento newtoniano. Leite cru refrigerado e nata exibem comportamento nãonewtoniano no qual a viscosidade é dependente da taxa de cisalhamento. A agitação pode provocar coalescência parcial dos glóbulos de gordura que aumenta a viscosidade.

- **Equilíbrio ácido-base:** a acidez titulável e o pH são usados para medir a acidez do leite, porém, devido a grande variação inerente a medida de acidez titulável tem pouco valor prático, exceto para medir as variações de acidez. O pH do leite a 25°C varia entre 6,5 a 5,7.

- **Propriedades Ópticas:** o espalhamento de luz por glóbulos de gordura e micelas de caseína faz com que o leite pareça turvo e opaco. O espalhamento de luz ocorre quando o comprimento de onda da luz é quase a mesma magnitude da partícula. Assim, as partículas menores espalham menores comprimentos de onda. O leite desnatado parece ligeiramente azul porque micelas de caseína dispersam os comprimentos mais curtos da luz visível (azul) mais do que o vermelho. O carotenóide precursor da vitamina A, betacaroteno, contido na gordura do leite, é responsável pela cor "creme"de leite. Riboflavina confere uma cor esverdeada ao soro. O índice de refração (ir) é normalmente determinado a 20° C com a linha D do espectro de sódio. O índice de refração do leite está entre 1,3440-1,3485 e pode ser utilizado para estimar teores de sólidos totais.

2.4 A GORDURA DO LEITE

Os ácidos graxos do leite são originários de atividade microbiana no rúmen e transportados para as células secretoras através do sangue e da linfa ou de síntese das células secretoras. Os principais lipídios do leite são da classe dos triglicérides. Os ácidos graxos são compostos de uma cadeia de hidrocarbonetos e um grupo carboxila. Triglicerídeos são responsáveis por 98,3% de gordura do leite. A distribuição de ácidos graxos na cadeia de triglicérides, embora existam centenas de combinações diferentes, não é aleatória. O padrão de ácidos graxos é importante para determinar as propriedades físicas dos lipídios.

Como todas as gorduras a gordura do leite funciona como lubrificante. Além disso são responsáveis pela sensação cremosa ao paladar, o sabor de manteiga é derivado de baixos níveis de ácidos graxos de cadeias curtas. As propriedades físicas da gordura do leite medidas na temperatura de 20° C podem ser resumidas a seguir:

- densidade 915 kgm^{-3}
- índice de refração 1,462 medido a um comprimento de onda de 589 nm. O índice de refração diminui com o aumento da temperatura
- solubilidade da água na gordura é de 0,14% e aumenta com o aumento da temperatura
- condutividade térmica aproximadamente $0,17 Jm^{-1}s^{-1}K^{-1}$

- calor específico à 40° C aproximadamente $2,1kJkg^{-1}K^{-1}$
- condutividade elétrica $\lesssim 10^{-}12ohm^{-1}cm^{-1}$
- constante dielétrica aproximadamente 3,1

À temperatura ambiente as gorduras do leite são sólidas, o ponto de fusão individual dos triglicerídeos do leite varia entre 75°C a 72°C porém o ponto de fusão final é 37°C, temperatura do corpo da vaca, matendo assim o leite no estado líquido para alimentação da cria. A estabilidade física dos glóbulos de gordura é determinada em grande parte pela cristalização da gordura do leite, mas o comportamento de cristal é complicado pela vasta gama de triglicerídeos diferentes. Mais de 95% dos lipídios do leite estão na forma de glóbulos que variam em tamanho de 0,1μm a 15 μm. Essas gotículas de gordura são cobertas por uma fina membrana (8nm a 10 nm de espessura) e cujas propriedades são completamente diferentes da gordura do leite e plasma desde que é formada principalmente de poteínas e fosfolipídeos (Figura 2.4). Em leite cru há a separação das partes do leite devido a diferença na densidade da gordura e do plasma. A gordura irá então formar nata devido a floculação causada pela crioglobulina. Esse processo é conhecido como aglutinação fria. Homogeneização do leite previne este processo pela diminuição do diâmetro e distribuição do tamanho dos glóbulos de gordura. Além disso, a homogeneização causa a formação de uma membrana que é muito similar em densidade à fase contínua.

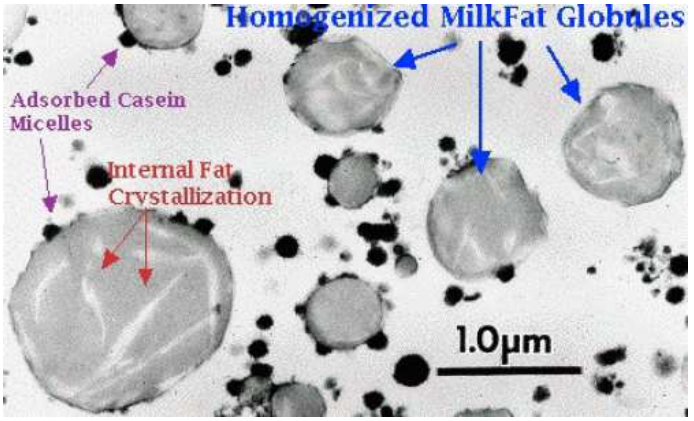


Figura 2.4 Micrografia eletrônica de glóbulos de gordura do leite homogeneizado.

Desestabilização das gorduras

Apesar da homogeneização ser o principal método para alcançar a estabilização da emulsão de gordura no leite, a desestabilização da gordura é necessária para a formação de estruturas necessárias para produção de diversos derivados do leite. Quando nos referimos a desestabilização da gordura, falamos dos processos de agrupamento (formação de cluster) e agregação (coalescência parcial) dos glóbulos de gordura, que leva ao desenvolvimento de uma rede interna contínua de gordura ou da estrutura matriz do produto. Há várias formas de ocorrer essa desestabilização:

- **Coalescência** um processo irreversível onde há um aumento do tamanho dos glóbulos de gordura causando também perda de identidade dos mesmos,
- **Floculação** um processo reversível que necessita de menos energia para ocorrer e causa uma aglomeção/clusterização dos glóbulos sem perda de identidade pois os glóbulos floculantes são mantidos unidos fracamente, a menos que haja compartilhamento de sua camada interfacial.
- **Coalescência parcial** processo irreversível de aglomeração/clusterização dos glóbulos de gordura que são mantidos juntos por uma combinação de gordura líquida e cristais de gordura com retenção da individualidade dos glóbulos de gordura (a menos que os cristais derretam, ou seja, o cluster coalesce). Eles se unem pelo choque dos glóbulos e acreditase que os cristais na superfície dos glóbulos são responsáveis por manter próximos os glóbulos em choque enquanto que a gordura líquida funciona como ″cimento ‶(Figura 2.5).

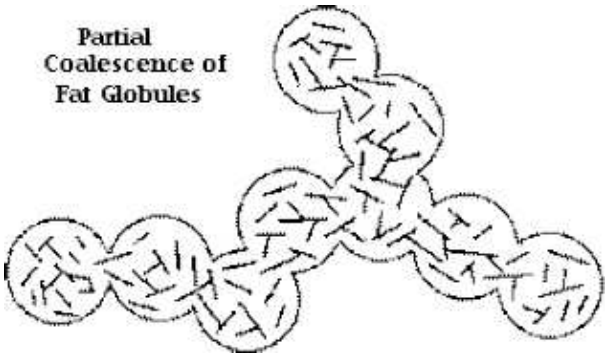


Figura 2.5 Coalescência parcial de glóbulos de gordura.

2.5 AMASSAMENTO DA NATA DO LEITE

Como observado antes há várias formas em que ocorrem a desestabilização do leite frio, formando uma camada de nata devido a diferença de densidade entre as partes do leite. Esses processos espontâneos podem ser acelerados pela injeção de energia no sistema. Na superfície do leite, na interface ar-leite, origina-se então uma fina camada membranosa que se forma muito rapidamente, dentro de alguns minutos, no leite frio. Essa camada é uma superfície plana contínua quase bidimensional originada principalmente pelo processo de coalescência dos glóbulos formando uma rede de gordura interna.

Figura 2.6 Quando a camada de nata é lentamente depositada em uma superfície horizontal ela é amassada em uma estrutura tri-dimensional pela ação de seu próprio peso [7].

Essa membrana fina é bastante resistente porém, ainda assim, delicada, devendo ser retirada com cuidado. Ao ser colhida com um fio de cobre ela colapsa sobre ação de seu próprio peso (Figura 2.6) em uma estrutura tridimensional. Em 2007 foram estudadas diversas amostras de nata feitas com leite de vaca fervido, sem permitir que o leite formasse espuma, retiradas com um fio de cobre e depositadas sobre um vidro de relógio (Figura 2.7).

Foram feitas imagens de ressonância magnética de seções transversais dessas amostras e a natureza fractal foi estudada usando um algoritmo para fazer contagem de caixas. Nesse trabalho mostrou-se que as amostras de nata frescas, retiradas poucas horas após a preparação apenas para drenar o excesso de água, possuem dimensão fractal $D =$

Figura 2.7 Fotografia de amostra de nata com diâmetro 3,1 cm, depositada num vidro de relógio.

$2,38 \pm 0,10$ [7] como mostra o gráfico da Figura 2.8

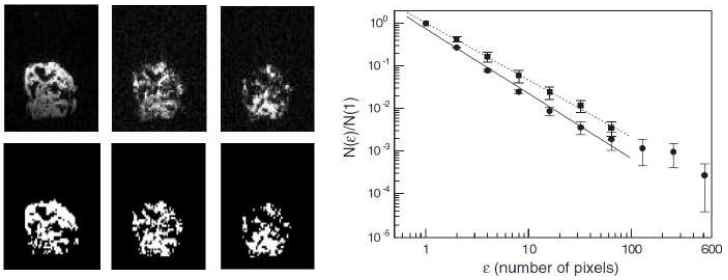


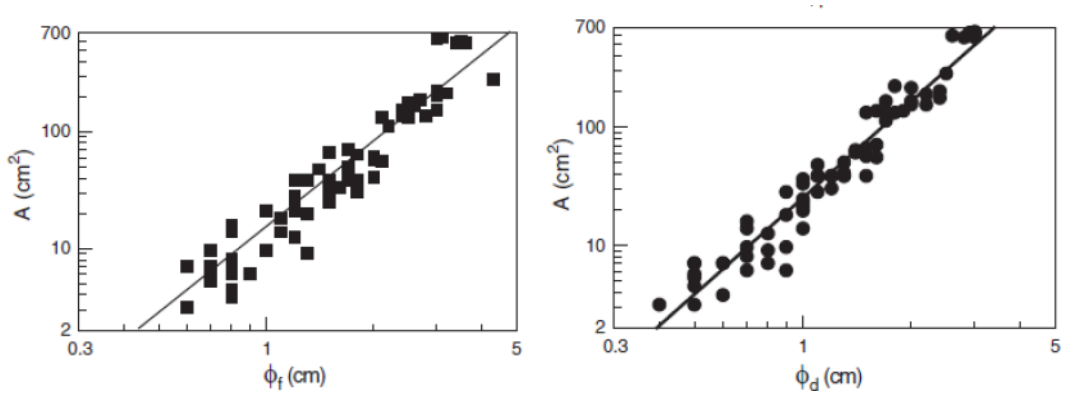
Figura 2.8 À esquerda imagens de seções transversais das amostras de nata, em cima imagens com ausência de filtro de sinal e abaixo com fator de filtragem de 25%. À direita, plot da contagem de caixas para as amostras de nata. $N(\varepsilon)$ representa o número de caixas necessários para cobrir a imagem enquanto que ε, o tamanho da caixa, em pixels. A dimensão encontrada $\delta = 1,38 \pm 0,10$ para a seção transversal é estendida para a amostra tridimensional pela estimativa $D = 1 + \delta = 2,38 \pm 0,10$.

O resultado encontrado para a nata se aproxima dos obtidos para folhas de papel $D = 2,51 \pm 0,19$ [19] e folhas de alumínio $D = 2,5 \pm 0,18$ [20]. Por outro lado, simulações numéricas levaram a $D = 2,5$ para materiais elásticos e observou-se que em materiais plásticos, quando a deformação aumenta durante o amassamento, D varia de $2,11$ a $2,37$ [3], mais próximo do valor obtido para a nata, $D = 2,38 \pm 0,10$. Analisando a relação de escala entre os expoentes que governam a relação força-compressão e D [25] encontrou-se $D = 2,3$.

Outra forma que podemos utilizar para encontrar a dimensão de um objeto é analizando a relação massa-tamanho. Desde que as amostras são membranas podemos rela-

cionar a massa com a área superficial. Assim, a relação entre a massa M e o raio do objeto amassado R dada por $M \sim R^{D_M}$, onde D_M é a dimensão de massa do objeto, se torna $A \sim R^{D_M}$.

Para amostras de nata foi encontrado que, quando frescas, ou seja, com grande quantidade de água, têm-se $D_M = 2,45 \pm 0,15$, enquanto que quando secas (após 10 dias da confecção das amostras) encontrou-se $D_M = 2,65 \pm 0,10$ (Figura 2.9) [7]. Ambos resultados superiores à dimensão obtida através da ressonância magnética porém dentro da margem de erro, D_M se aproxima do valor D para amostras frescas. Temos então uma mudança de comportamento devido à variação da quantidade de água nas amostras, desde que vemos uma dimensão com valor robusto para amostras frescas, em torno de $D = 2,4$, para $D = 2,65$, para amostras secas (Figura 2.9). Inspirado por esse fenômeno iremos estudar a dinâmica da desidratação na última seção do próximo capítulo.



(a) (b)

Figura 2.9 Relação entre a área (que corresponde à massa) com o diâmetro da nata amassada [7]. Em 2.9(a) temos a relação $A \sim {\phi_f}^{2,45\pm0,15}$ para amostras frescas, poucos minutos após a formação. Em 2.9(a) as medidas para amostras secas (10 dias após a preparação das amostras) nos dá a relação $A \sim {\phi_d}^{2,65\pm0,10}$.

CAPÍTULO 3

ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA NATA

Descrevemos aqui os processos de confecção das amostras de nata, os experimentos realizados com elas, bem como as propriedades físicas investigadas.

3.1 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a confecção das amostras foi utilizado leite integral de vaca. Os experimentos realizados usaram diferentes tipos de amostras, de modo que rotulamos o primeiro tipo por $T1$ e o segundo por $T2$. As amostras $T1$ foram fabricadas pela professora Rita de Cassia, do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Pernambuco, enquanto que as $T2$ foram fabricadas pelo dissertante. As diferenças básicas entre $T1$ e $T2$ estão no processo de confecção, descrito adiante, e nas características geométricas das amostras, desde que para $T2$ não era necessário exigir que as amostras mantivessem uma forma fixa, já que as $T1$ são todas aproximadamente cilíndricas.

3.1.1 Amostras $T1$

O processo de fabricação se inicia ao colocar aproximadamente três litros de leite em um recipiente de cerca de 30cm de diâmetro, que é aquecido até o ponto de fervura do leite sem permitir a formação de espuma. O leite é então despejado cuidadosamente noutro recipiente similar onde a nata se forma espontaneamente após alguns instantes. Nesse momento as amostras têm o formato de uma membrana e são colhidas com o auxílio de um arame de cobre. Essas membranas têm de 20cm a 29cm de diâmetro, sendo, em média 27cm. Elas são empacotadas manualmente e deixadas em repouso para perder o excesso de água.

O empacotamento manual deixa as amostras com formato aproximadamente cilíndrico, porém estas tendem a deslizar sobre si mesmas devido ao próprio peso. É então necessário, para manter o formato, virá-las para manter certa uniformidade na distribuição da massa

no eixo vertical. Elas são então postas a secar em ambiente fresco e arejado até serem consolidadas, mantendo a forma (Figura 3.1).

Para cada três litros de leite são preparadas três amostras, podendo ferver novamente o leite mas o leite "refervido" tende a produzir menos amostras. Foram usados três lotes nos experimentos. A primeira $T1.1$ e a última $T1.3$ foram usadas para obtenção de medidas com as amostras já secas. $T1.2$ foi entregue e utilizada com alguns dias de fabricação, ainda frescas.

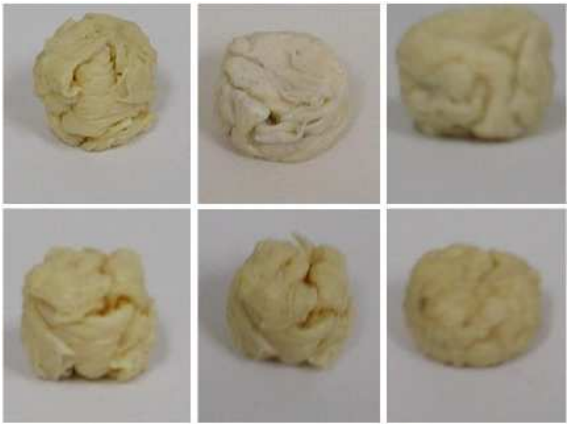


Figura 3.1 Amostras tipo $T1$.

3.1.2 Amostras $T2$

Essas amostras foram preparadas em um recipiente de aproximadamente 25cm de diâmetro onde é depositado um litro de leite. A membrana é recolhida diretamente deste recipiente com o auxílio de uma escumadeira ou um fio de cobre aproximadamente cinco minutos após a fervura. Apenas uma membrana se forma por vez.

A amostra é depositada em um plástico para perder o excesso de água e então colocada em um recipiente cilíndrico e seu formato é determinado pela ação do próprio peso (Figura 3.2). Para cada litro de leite são preparadas seis amostras sendo para cada uma delas necessário uma refervura do leite. O tempo entre o recolhimento de uma amostra e o início da nova fervura foi fixado em dez minutos.

Figura 3.2 Amostras tipo $T2$.

3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS BÁSICAS DAS AMOSTRAS

Descrevemos aqui grandezas como massa e densidade das amostras medidas para as amostras $T1$. Essas características são dependentes do processo de empacotamento além da quantidade de nata na amostra por isso não são necessariamente extensivas às amostras $T2$. Não fizemos as mesmas medidas para $T2$ devido à natureza do experimento pois era necessário mantê-las fora do alcance de agentes externos que poderiam alterar sua massa além de possuir uma forma irregular devido ao empacotamento aleatório realizado pelo próprio peso.

Massa m para medição da massa, as amostras foram pesadas em uma balança digital *QUIMIS Q500L210C*. Os valores medidos devem ser observados com cuidado pois variam com o tempo, como será mostrado na seção 3.5, devido à perda de água das amostras. Dessa forma essas medidas são extremamente ligadas com a idade das amostras (tabela 3.1).

Volume V as amostras foram mergulhadas em água destilada colocada em uma proveta para medir o volume. Quando necessário usou-se um fio de cobre para mergulhá-las completamente. Também tentamos fazer uma aproximação cilíndrica para o volume fazendo medidas das dimensões externas das amostras, o diâmetro médio e a altura média, porém, essa aproximação não se mostrou muito congruente com as medidas feitas com água destilada devido à grande porosidade e irregularidade da superfície das amostras (tabela 3.1).

Densidade ρ medida da razão entre massa e volume, a densidade $\rho = M/V$ também está ligada fortemente com a idade das amostras (tabela 3.1). Nessa tabela temos a média das medidas das amostras de cada remessa e notamos que as amostras mais frescas da segunda remessa apresentam uma densidade alta em comparação com as outras, que possuem densidade menores que a da água destilada, usada para medir o volume.

Tamanhos externos ϕ **e H** medida do diâmetro médio ϕ e altura média H das amostras (tabela 3.3).

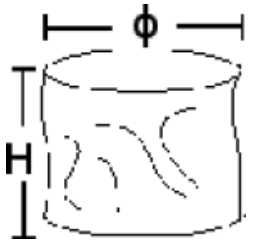


Figura 3.3 Dimensões numa amostra de nata típica.

Dimensão fractal D em um primeiro momento tomamos duas imagens feitas pelo escaneamento de cortes tranversais nas amostras e imprimimos em papel milimetrado como uma forma direta de fazer contagem de caixas [22]. Assim, contamos o número de quadrados necessários para cobrir a figura em duas décadas no tamanho das caixas, resultando no valor $1,86 \pm 0,02$ para a dimensão fractal (Figura 3.4).

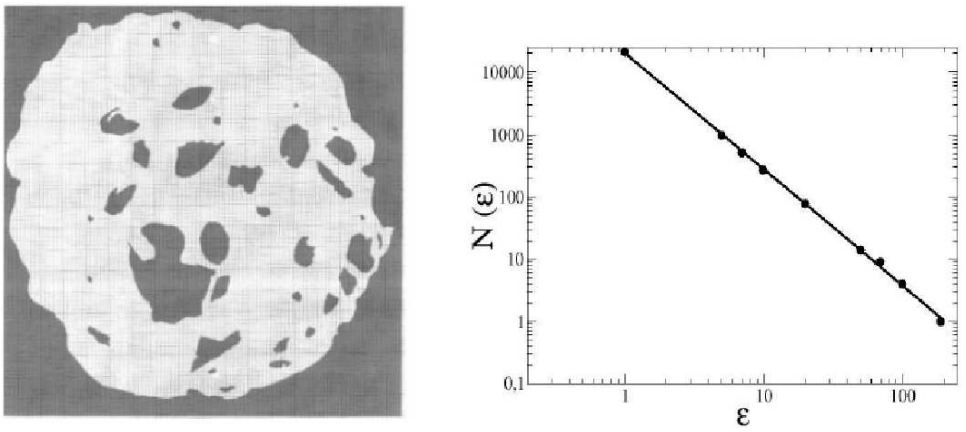


Figura 3.4 Imagem de corte transversal impressa em papel milimetrado, $\varepsilon(mm)$, e gráfico de contagem de caixas realizado resultando em dimensão efetiva $D = 1,86 \pm 0,02$.

Usamos o editor de imagens GIMP para tornar as imagens em preto e branco e o FracLac [26], um plugin em Java para o ImageJ [27] (um outro editor de imagens) que calcula diversas características ligadas às propriedades fractais de uma imagem, para encontrar a dimensão fractal pelo método da contagem de caixas, obtendo dados de imagens feitas de cortes transversais nas amostras. Os resultados para a dimensão fractal e fração de empacotamento com esse programa serão analisados na próxima seção.

Fração de empacotamento p inicialmente, com as mesmas duas imagens usadas para calcular a dimensão fractal, recortamos com um estilete as regiões não pertecentes à amostra (parte escura externa da imagem na Figura 3.4), e medimos a massa do corte transversal impresso m_c. Em seguida foram retirados os buracos internos da figura e medida novamente a massa m_s. Conjecturamos que a fração de empacotamento bidimensional pode ser medida pela razão entre as massas $\frac{m_s}{m_c}$. Foi obtido para essas duas imagens $p = 0,75 \pm 0,09$.

Novamente usamos o FracLac como um segundo método pois o programa faz uma aproximação poligonal, mostrando qual polígono (irregular) se aproxima mais da figura com o mínimo de lados possível e calcula a razão entre a quantidade de pixels ocupados pela figura e a quantidade de pixels totais no polígono. Através do programa obtivemos $p = 0,74 \pm 0,06$ em boa concordância com o método anterior (Figura 3.5).

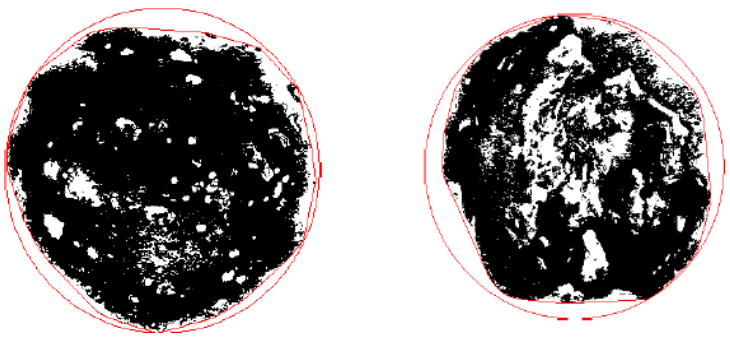


Figura 3.5 Vemos acima o contorno do menor polígono que encerra as imagens de dois cortes em amostras diferentes e o contorno do menor círculo. Eles são traçados pelo FracLac ao fazer os processos de medida de dimensão fractal e taxa de preenchimento da figura. A figura, sem escala, representa imagens de amostras com aproximadamente 2cm de diâmetro.

De modo geral pode-se conseguir empacotamentos tridimensionais de esferas monodispersas com p entre $0,60$ e $0,64$ [28] mas, teoricamente, é possível obter valores superiores, no caso de estruturas ordenadas, chegando a $0,74$ [29], como encontramos.

Remessa	massa(g)	volume(cm^3)	$\rho(g/cm^3)$	H(cm)	ϕ(cm)	t(dias)
primeira	$2,70 \pm 0,34$	$2,75 \pm 0,9$	$0,98 \pm 0,44$	$1,36 \pm 0,13$	$1,79 \pm 0,11$	30
segunda	$2,59 \pm 0,29$	$2,06 \pm 0,35$	$1,26 \pm 0,35$	$1,59 \pm 0,12$	$1,58 \pm 0,07$	2 a 7
terceira	$1,78 \pm 0,19$	$2,12 \pm 0,25$	$0,84 \pm 0,19$	$1,43 \pm 0,09$	$1,50 \pm 0,07$	15

Tabela 3.1 Valores médios das amostras de nata $T1$ para as três remessas utilizadas. Os desvios para as quantidades mostradas são as variações entre a média da remessa e o valor de cada amostra. Para amostras da segunda remessa obtivemos uma densidade média superior a grande maioria das amostras, em geral, pouco menores que a densidade da água. O tempo mostrado na última coluna refere-se a quantidade de dias passados entre a confecção e a realização das medidas das amostras.

Espessura ξ numa primeira aproximação, medimos uma amostra desidratada em formato de membrana. A amostra possui apenas duas camadas em algumas regiões e o resultado obtido foi de aproximadamente 100 μm. A espessura de uma folha de papel, por exemplo, fica entre 70 μm e 180 μm.

Podemos também estimar essa espessura com base nos dados da tabela 3.1. Seja d o diâmetro da membrana de nata aberta e hidratada e ξ sua espessura. E ainda, ρ_h a densidade da nata hidratada e ρ_s a da nata seca. Assim temos,

$$\rho_h = \frac{M}{Volume} = \frac{M}{\frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \xi} \rightarrow \xi = \frac{4 \cdot M}{\pi \cdot d^2 \cdot \rho_h}, \tag{3.1}$$

onde M é a massa total, incluindo a água e o *Volume* é o da membrana de nata hidratada. Por outro lado, a massa m dos componentes livres de água pode ser escrita através das dimensões da nata seca, Figura 3.3, e demais dados da tabela 3.1:

$$\rho_s = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho_s \cdot V = \rho_s \cdot \pi \cdot (\frac{\phi^2}{4}) \cdot H \tag{3.2}$$

e então,

$$\xi = \frac{4 \cdot \rho_s \cdot p \cdot \pi \cdot (\frac{\phi^2}{4}) \cdot H}{\alpha \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \rho_h} = p \cdot (\frac{\rho_s}{\rho_h}) \cdot (\frac{\phi}{d})^2 \cdot \frac{H}{\alpha}. \quad (3.3)$$

onde $\alpha = \frac{m}{M}$. Como sabemos que a manteiga possui a mesma constituição da nata e $\frac{1}{5}$ de sua composição é água, temos,

$$\alpha = \frac{m}{M} = 0,80.$$

Da mesma forma podemos usar a densidade da manteiga $(0,91 g/cm^3)$ para a nata, e os dados das amostras para os comprimentos ϕ, d e H. Ficamos com

$$\xi = (\frac{1,03}{0,91}) \cdot (\frac{1,62}{27})^2 \cdot \frac{1,46}{0,80} = 0,00744cm \approx 74\mu m, \quad (3.4)$$

um valor não muito distante do obtido pela medida direta. Esse resultado foi obtido utilizando os valores médios sobre as três remessas, porém, se usarmos os valores isolados iremos obter que a que mais se aproxima do valor medido é a segunda remessa, que possui a densidade superior as demais.

3.3 ESTUDO DE CORTES TRANSVERSAIS DAS AMOSTRAS

Usamos um estilete e fizemos cortes transversais ao longo do eixo vertical de amostras tipo $T1$. A superfície porosa apresentada no corte é então lixada para ficar plana e o pó residual retirado. Fizemos imagens, usando um scanner da impressora *HP LaserJet M2727 nf* e com a máquina fotográfica digital *Olympus C-3040ZOOM*. As imagens foram editadas no GIMP obtendo figuras em preto e branco usadas no procedimento posterior. Nas imagens abaixo (Figura 3.6) temos uma foto feita pela câmera digital e logo ao lado a mesma imagem depois do tratamento com o GIMP.

FracLac é um plugin feito em Java para o ImageJ. O FL carrega as imagens em jpg e faz diversas medidas interessantes quanto às características fractais. Nesse trabalho só observamos os dados relativos à dimensão fractal D de uma seção transversal das amostras e a fração de empacotamento p como dito anteriormente. Observe na Figura 3.7 o envoltório poligonal mencionado na seção anterior.

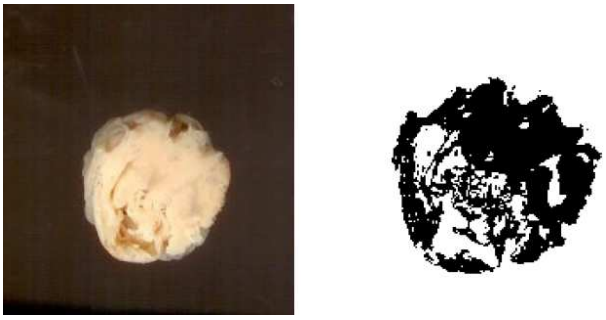


Figura 3.6 Corte transversal feito em uma amostra de nata e sua imagem após ser editada usando o GIMP.

Figura 3.7 O mesmo corte mostrando o contorno do menor polígono que encerra a imagem e o contorno do menor círculo, como anteriormente. Novamente, as amostras tem cerca de 2cm de diâmetro.

3.3.1 Modelo fractal

Como sabemos, fractais matemáticos são formados a partir de um iniciador onde, através de infinitas iterações, um gerador produz modificações na sua estrutura. Na Figura 3.8 abaixo mostramos algumas iterações para a construção dos fractais matemáticos conhecidos como a curva de Koch (esquerda) e o conjunto de Cantor (direita).

Porém, nas construções naturais não podemos encontrar fractais gerados por infinitas iterações. Por outro lado, podemos tentar encontrar um gerador que, iterado um número finito de vezes forneça uma boa aproximação para um determinado objeto natural. Isso será tentado nesta seção para os cilindros de nata.

Foram usados para tal fim duas diferentes formas fractais, o tapete de Sierpinski e

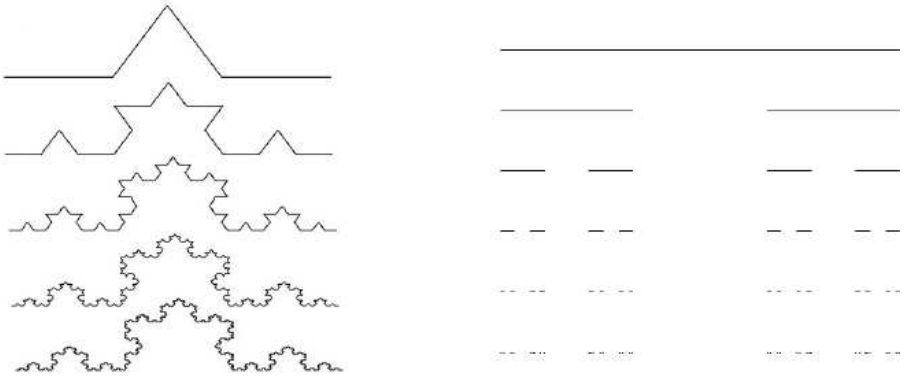


Figura 3.8 Fractais matemáticos até a quinta geração. Curva de Koch à esquerda e conjunto de Cantor à direita.

uma idealização do mesmo que nomeamos tapete hexagonal.

O tapete de Sierpinski (Figura 3.9) é uma generalização do conjunto de Cantor para duas dimensões. Ele se inicia com um quadrado que é dividido em nove quadrados iguais onde o central é removido. Novamente cada um dos oito quadrados restantes são divididos em nove quadrados e o do meio removido, *ad infinitum*. O lado de cada quadrado retirado tem um terço do tamanho do lado do quadrado anterior.

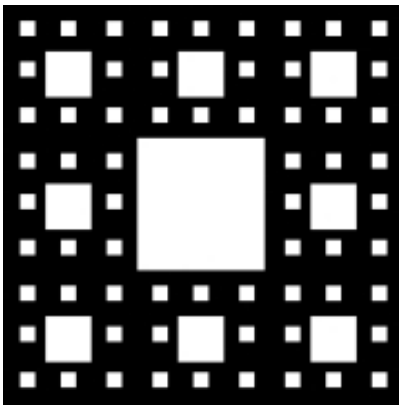


Figura 3.9 Tapete de Sierpinski iterado três vezes.

A dimensão fractal do tapete de Sierpinski D é $D = 1,89$. Esta é a dimensão nominal, ou seja, a dimensão do objeto fractal após infinitas iterações. Usando o FL obtivemos o resultado para a dimensão fractal efetiva $D = 1,68 \pm 0,09$ na terceira geração. O resultado esperado para a fração de empacotamento, p, obviamente depende da geração pois, no infinito, $p = 0$. Novamente o FL nos deu resultados da aproximação poligonal para a fração de empacotamento. Mostramos na tabela 3.2 o esperado para o tapete até

a quarta geração e os resultados dados pelo programa.

Gerações	Primeira	Segunda	Terceira	Quarta
Fração de empacotamento p	$0,89$	$0,79$	$0,70$	$0,62$
Dimensão fractal	matemática	$1,89$	Análise para 3 iterações	$1,68 \pm 0,09$

Tabela 3.2 Resultados da análise do tapete de Sierpinski obtida com o *FL* para a fração de empacotamento e dimensão fractal, comparada com o valor nominal deste fractal quando a geração tende a infinito.

O tapete hexagonal foi formado a partir de um hexágono e seguimos o mesmo procedimento realizado para o tapete de Sierpinski. Como o objetivo é a comparação com a nata e ela não é um fractal auto-similar não nos preocupamos muito com a localização dos hexágonos retirados pois a localização não influenciará na dimensão fractal, apenas o tamanho dos buracos. A dimensão esperada para o tapete hexagonal é $D = \frac{ln6}{ln3} = 1,63$, obtida no limite $p = 0$ como qualquer fractal matemático (quando a iteração tende a infinito). Com o FL, nós obtivemos os seguintes resultados até a quarta geração (tabela 3.3).

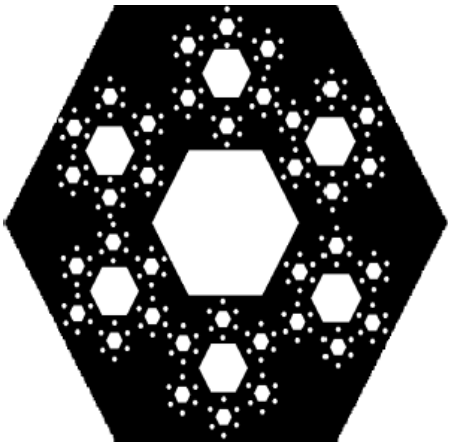


Figura 3.10 Tapete hexagonal até quarta geração.

Dos cortes mencionados na seção 3.3 temos a tabela 3.4 abaixo:

Em primeiro lugar devemos notar que os expoentes equivalem, dentro das margens de erro, àqueles encontrados para as imagens de ressonância das amostras de nata seca, se usarmos o mesmo argumento utilizado na seção 2.5. Quanto ao modelo fractal, observe que os resultados para a fração de empacotamento do tapete hexagonal na quarta geração se aproxima consideravelmente dos obtidos para a nata conforme se depreende

Gerações	Primeira	Segunda	Terceira	Quarta
(a)Fração de empacotamento p		$0,81$	$0,76$	$0,73$
(a)Dimensão fractal efetiva D		$1,763 \pm 0,004$	$1,759 \pm 0,004$	$1,758 \pm 0,004$
(b)Fração de empacotamento p	$0,89$	$0,81$	$0,76$	$0,73$
(b)Dimensão fractal D	1,63			

Tabela 3.3 Resultados da análise do tapete de Sierpinski obtida com o *FL* para a fração de empacotamento e dimensão fractal (a), comparada com o valor nominal deste fractal quando a geração tende a infinito(b).

	Imagens escaneadas	Imagens fotografadas	Média
Fração de empacotamento p	$0,79$	$0,68$	$0,74 \pm 0,06$
Dimensão fractal	$1,77 \pm 0,01$	$1,74 \pm 0,06$	$1,76 \pm 0,01$

Tabela 3.4 Resultados obtidos com FracLac para os cortes transversais em amostras de nata.

da comparação das duas últimas tabelas.

Um terceiro aspecto que reforça a semelhança do tapete hexagonal como modelo para as seções dos cilindros é a observação de que a razão entre a menor escala e a maior escala no tapete hexagonal é $(\frac{1}{3})^4 \approx 0,012$. De fato, as membranas de nata (Figura 3.11) possuem espessura ξ da ordem de micrômetros e tamanho ϕ da ordem de centímetros e portanto temos $\frac{\xi}{\phi} \approx \frac{10^{-4}m}{10^{-2}m} = 0,01$, fator esse que se aproxima de $(\frac{1}{3})^4$. Dessa forma associamos o tamanho mínimo na quarta geração do tapete hexagonal com a espessura da membrana.

Figura 3.11 Membrana de nata de espessura 100μm.

3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.4.1 Relação entre deformação e alongamento horizontal

Para a realização deste experimento era necessário comprimir as amostras de nata ao longo de um eixo entre duas placas paralelas, permitindo apenas dois graus de liberdade transversais para a relaxação, ou seja, que não houvesse cisalhamento. Usamos um grampo do tipo mostrado na Figura 3.12 como prensa e moedas de 10 centavos presas ao sargento como placas paralelas. A altura e o diâmetro eram medidas antes do experimento começar e esses valores iniciais eram rotulados como H e ϕ, respectivamente.

Figura 3.12 Sargento usado como prensa e moedas como placas paralelas.

À medida que a amostra era comprimida fazíamos sete medidas da altura e do diâmetro, ao longo de todo o corpo da amostra de forma a gerar valores médios e estimar as flutuações. Para essas medidas usamos amostras $T1$ da segunda remessa. Procuramos relacionar as variações no diâmetro horizontal 'X' da amostra com as deformações da altura δ, usando uma adaptação do modelo de blobs já existente e utilizado em experimento desse tipo com bolas de alumínio [19].

Como mencionado anteriormente muitas propriedades das amostras dependem fortemente de sua idade devido à percentagem de água em sua massa, a qual diminui gradativamente com o tempo. Também foram feitos experimentos na tentativa de recuperar as propriedades das amostras e verificar a reversibilidade do processo. Para esses experimentos as amostras foram re-hidratadas.

O processo de re-hidratação consistia em mergulhar as amostras em provetas contendo água destilada pelo intervalo de meia hora, que era repetido por duas vezes. Cada um desses intervalos era intercalado por um período de duas horas (Figura 3.13). Algumas amostras eram imediatamente submetidas à prensa enquanto que para outras, a maioria, esperávamos alguns dias. Devido à pequena variação no expoente observamos que esse tempo esperado para usar a amostra depois de re-hidratada não era relevante no experimento.

Figura 3.13 Amostras sendo mergulhadas em provetas com água destilada para serem re-hidratadas.

Nos gráficos com os resultados dos experimentos a seguir (Figuras 3.14 e 3.15) usamos a definição dada na seção 1.4 para a deformação δ.

No modelo de blobs, supomos que as amostras são formadas por n cilindros densamente empacotados (alinhados ao longo da força compressora) como na Figura 3.16 , como os palitos de fósforo numa caixa. Se a massa da nata é M e a de um cilindro m, teremos que o número de cilindros necessários para cobrir a amostra deve ser dado pela razão entre as massas, ou seja,

$$n = \frac{M}{m}. \tag{3·5}$$

Sendo a altura e o diâmetro iniciais da amostras H e ϕ, respectivamente, e a altura incial dos cilindros H e seus diâmetros ρ, temos

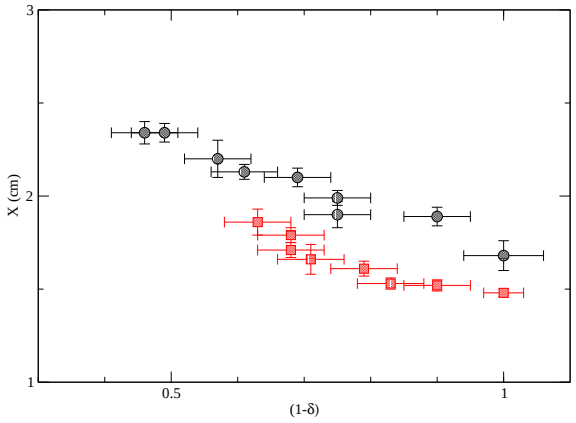


Figura 3.14 Resultados dos experimentos para duas amostras com hidratação original, sem serem re-hidratadas ($T1$, segunda remessa). Os erros são estatísticas em cima de sete medidas feitas ao longo do corpo das amostras.

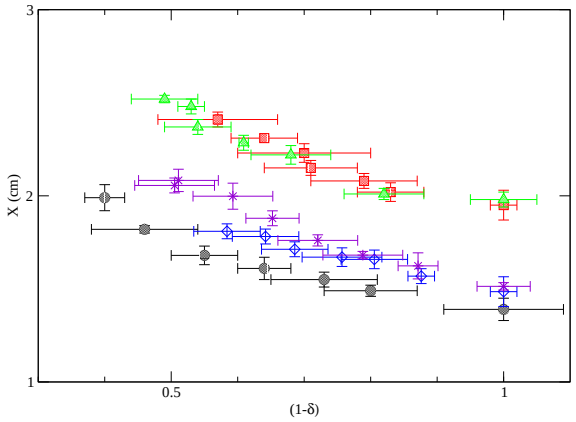


Figura 3.15 Gráfico para o diâmetro transversal X versus $1 - \delta$ para amostras com re-hidratação.

Figura 3.16 Representação da adaptação do modelo de blobs para o nosso caso, cilíndrico.

$$n = \frac{M}{m} \sim \frac{\phi^2}{\rho^2} \sim \frac{X^D \cdot Y}{\rho^D \cdot H}, \tag{3.6}$$

onde X e Y são as medidas do diâmetro e altura da amostra em um determinado momento do experimento e D é a dimensão fractal da seção transversal, calculada na seção 3.3. Observe que se as amostras fossem objetos euclidianos teríamos $D = 2$, e a expressão acima a seria razão entre os volumes convencionais.

Da expressão (3.6) temos que

$$X \sim \phi^{\frac{2}{D}} \cdot \rho^{\frac{D-2}{D}} \cdot (\frac{H}{Y})^{\frac{1}{D}}. \tag{3.7}$$

Da definição de deformação,

$$\delta_Y = \frac{Y - H}{H} = \frac{Y}{H} - 1 \rightarrow \frac{H}{Y} = (1 + \delta_Y)^{-1}, \tag{3.8}$$

no caso de nossos experimentos a deformação é negativa desde que Y é sempre menor que H a não ser no momento inicial; doravante usaremos o módulo da deformação. Com essa ressalva,

$$X \sim \phi^{\frac{2}{D}} \cdot \rho^{\frac{D-2}{D}} \cdot (1 - \delta_Y)^{\frac{-1}{D}} \rightarrow X \sim (1 - \delta_Y)^{\frac{-1}{D}}, \tag{3.9}$$

para ϕ e ρ fixos. Utilizando os resultados da dimensão fractal calculada na seção anterior temos a dependência esperada de X versus $(1 - \delta_Y)$ na tabela 3.5.

	Dimensão fractal	expoente
Imagens escaneadas	$1,77 \pm 0,06$	$X \sim (1 - \delta_Y)^{-1/1,77} = (1 - \delta_Y)^{-0,56}$
Imagens fotografadas	$1,74 \pm 0,01$	$X \sim (1 - \delta_Y)^{-1/1,74} = (1 - \delta_Y)^{-0,57}$

Tabela 3.5 Valores da dimensão efetiva e o expoente da relação de escala entre X e $(1 - \delta_Y)$.
[]

Nas Figuras 3.17 e 3.18 mostramos os gráficos log-log com os dados experimentais de $X(\delta_Y)$ e os respectivos ajustes, bem como reportamos os valores dos correspondentes expoentes definidos na Tabela 3.5.

Em ambos os casos (amostras originais e re-hidratadas) encontramos valores médios iguais para os expoentes, $-[0,41 \pm 0,03]$. Este valor é cerca de 25% menor que o expoente 0,56 mostrado na Tabela 3.5.

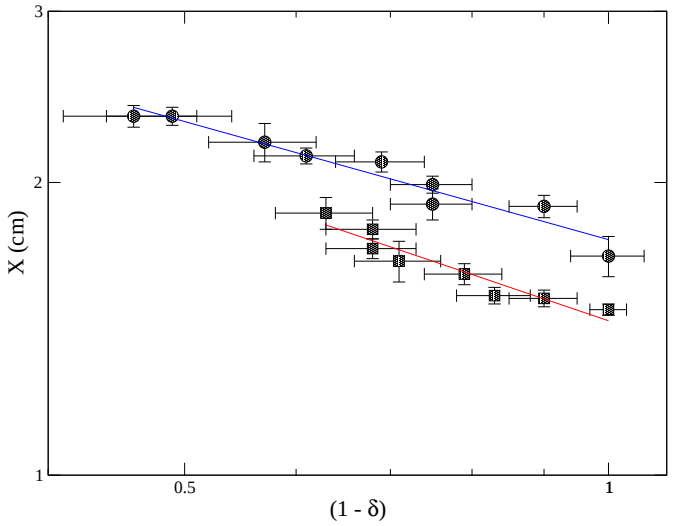


Figura 3.17 Gráfico log-log mostrando a relação entre o diâmetro X e a quantidade $(1 - \delta_Y)$ para amostras com hidratação original. As barras de erro são estatísticas em cima de sete medidas ao longo do corpo das amostras. Foram encontrados os expoentes $-[0,45 \pm 0,05]$ (■) e $-[0,37 \pm 0,03]$ (•)

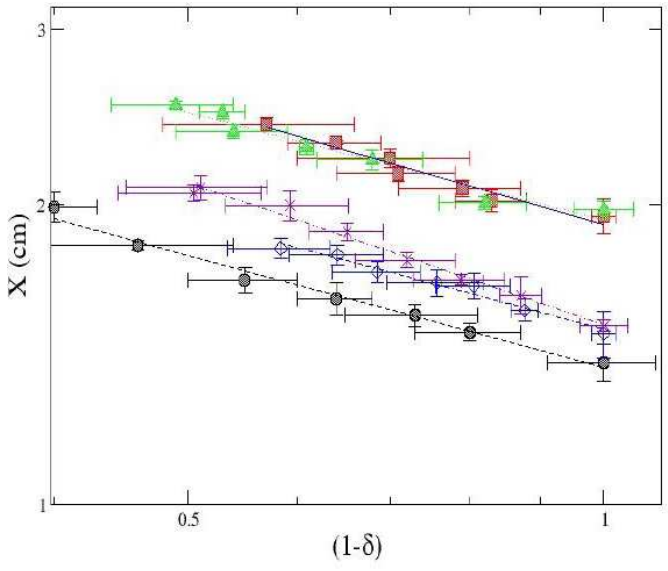


Figura 3.18 Gráfico log-log mostrando relação entre o diâmetro X e a quantidade $(1 - \delta_Y)$ para amostras re-hidratadas. Encontramos dos ajustes $-[0,37 \pm 0,02]$ (•), $-[0,46 \pm 0,04]$ (■), $-[0,39 \pm 0,03]$ (▲), $-[0,47 \pm 0,02]$ (×) e $-[0,35 \pm 0,03]$ (◊).

Podemos ainda tentar um novo ajuste para os dados. Desde que o diâmetro e altura inciais das amostras diferem bastante, os pontos ficam dispersos no gráfico. Se escrevermos a relação entre X e $(1-\delta)$ como $X = amplitude \cdot (1-\delta)^{-expoente}$, onde esta amplitude é um valor que depende da dimensão da seção transversal e das medidas do diâmetro e altura inicias da amostra, podemos unir os dados relativos a todas as amostras fazendo o gráfico da quantidade $\frac{X}{amplitude}$ em função de $(1-\delta)$. Todos os dados irão colapsar sobre uma mesma reta (Figuras 3.19 e 3.20).

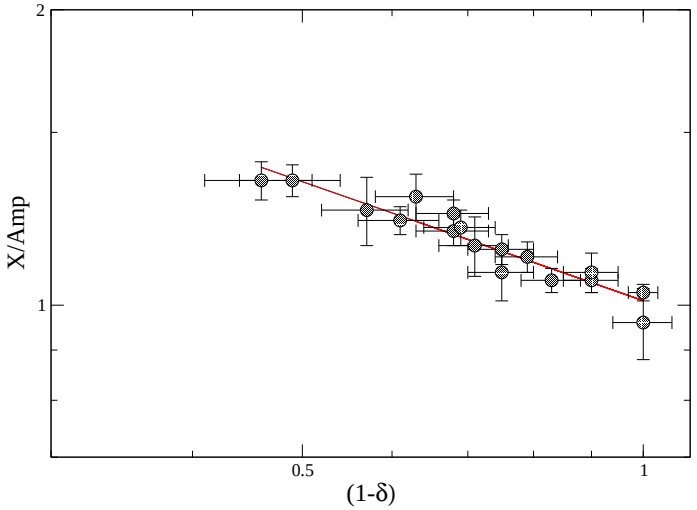


Figura 3.19 Gráfico para as amostras com hidratação original. Do ajuste, temos o expoente 0.41 ± 0.03.

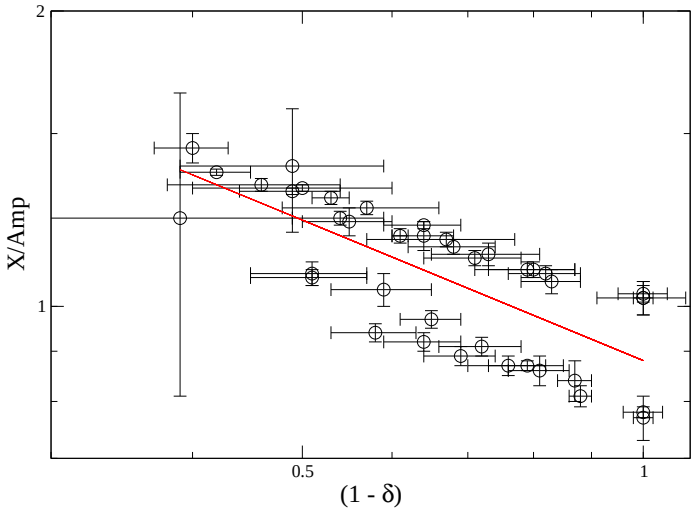


Figura 3.20 Amostras re-hidratas com diâmetro normalizado pela amplitude. O ajuste linear nos dá $0,47 \pm 0,07$.

Na Figura 3.19 temos o expoente $-[0,41 \pm 0,04]$, para as amostras com hidratação original, enquanto que em 3.20 temos, para amostras re-hidratadas, o expoente é $-[0,47 \pm 0,01]$, este é o valor que mais se aproxima do esperado pelo modelo, mas ainda difere em mais de 15%.

Experimentos similares foram realizados antes utilizando folhas de alumínio [20] e arames [30]. Nestes experimentos encontrou-se que uma única lei de potência de $(1-\delta)$ não descrevia os resultados, mas que havia uma deformação crítica δ_0 na qual o comportamento mudava e o melhor ajuste eram duas leis de potência. Foram obtidos os expoentes $-[0.25 \pm 0.05]$ e $-[0.35 \pm 0.05]$ quando $0 \leq \delta \leq \delta_0$ e $-[0.07 \pm 0.02]$ e $-[0.10 \pm 0.05]$ quando $\delta_0 \leq \delta \leq 0,9$ para folhas de alumínio ($\delta_0 = 0,65 \pm 0,03$) e arames ($\delta_0 = 0,60 \pm 0,05$), respectivamente [30]. Observa-se que os valores encontrados para baixas deformações são os que melhor se aproximam dos resultados para a nata, porém a nata ainda apresenta maiores expoentes, demonstrando que as amostras de nata possuem maior elasticidade, mesmo depois de perder seu conteúdo de água.

3.4.2 Ensaios stress-strain

Ensaios desse tipo são de grande importância no estudo das propriedades elásticas, bem como em ciência de materiais e engenharia. Nos ensaios a seguir fizemos diversos experimentos de compressão (Figura 3.21) com uma única amostra de nata, também $T1$, porém muitos foram inconclusivos, com pouca ou nenhuma deformação, devido à pouca resistência das amostras às pressões exercidas.

Figura 3.21 Uma das prensas utilizadas nos ensaios stress-strain e amostra de nata posicionada em outra prensa para iniciar o experimento.

Um segundo tipo de ensaio, usando quatro amostras sendo testadas simultaneamente, resultou em melhor observação da resistência à compressão e da deformação gerada. Neste último caso a pressão era dividida entre quatro amostras de aproximadamente mesma altura. A Figura 3.22 mostra a deformação axial δ versus força compressora F para as amostras de nata nas duas situações.

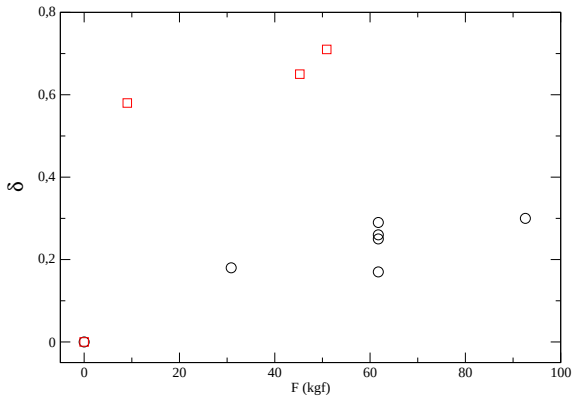


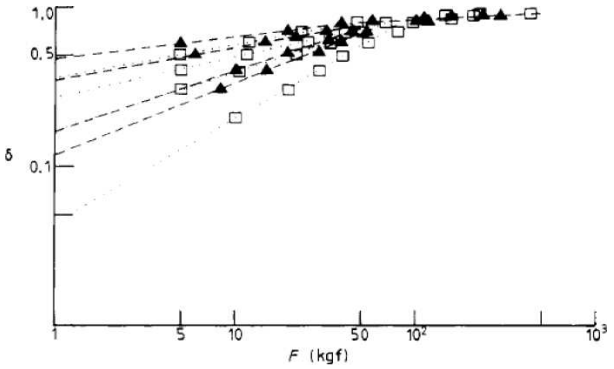
Figura 3.22 Ensaio para deformação versus força com uma única amostra cilíndrica de nata (◯) e com quatro amostras (□) (submetidas juntas a compressão, sendo o resultado mediado por quatro).

Experimentos análogos com superfícies foram feitos anteriormente utilizando folhas de alumínio [20] no qual observou-se um comportomanto de lei de potência entre a força e a deformação com a convergência dos expoentes para diversos tamanhos e espessuras das superfícies, Figura 3.23(a).

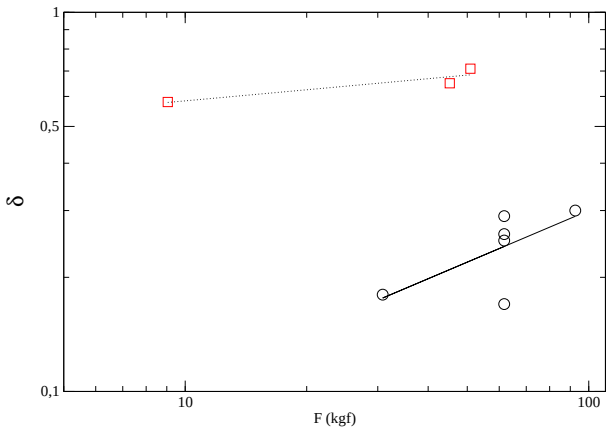
Em 3.23(b) vemos um gráfico log-log para as amostras de nata da Figura 3.22 que permite uma melhor comparação entre esse experimento e o feito em [20], mostrado na Figura 3.23(a).

Na região de deformações abaixo de 40% temos dados do experimento com apenas uma amostra (◯) que sugerem uma relação $\delta \sim F^{\eta}$ com $\eta = 0,45 \pm 0,25$, enquanto que as outras quatro (□) romperam rápido, mostrando apenas dados para deformações acima de 50% seguindo uma dependência $\delta \sim F^{\eta}$ com expoente $\eta = 0,10 \pm 0,04$.

No experimento com folhas de alumínio encontrou-se que η assume valores entre 0,14 e 0,65, dependendo do tamanho L das folhas e da espessura t, porém depois de uma deformação crítica a relação aparenta apontar um comportamento assintótico universal com expoente $\eta = 0,061 \pm 0,005$, independente do valor L ou t. Este último expoente não é muito diferente do valor $\eta = 0,10 \pm 0,04$ relatado acima para as superfícies de nata.



(a)



(b)

Figura 3.23 (a)Ensaio stress-strain mostrando relação entre δ e F para folhas de alumínio: (▲) espessura t =7 μm e tamanho da folha L = 15, 20, 40 e 50 cm; (□) espessura t = 35 μm e L = 10, 15, 25 e 40 cm. (b)Gráfico log-log de deformação versus força para amostras de nata.

3.5 DINÂMICA DA DESIDRATAÇÃO

Mencionamos anteriormente que massa e densidade são características das amostras que dependem fortemente da idade das mesmas, pois a quantidade de água varia no tempo devido a evaporação. A forma como a quantidade de água evapora depende principalmente de dois fatores, a temperatura ambiente e a área da superfíce das amostras. Usamos no experimento as amostras $T2$ e as preparamos de tal forma que as suas superfícies não tivessem um padrão organizado como uma bola ou um cilindro; assim, apenas o peso era responsável por sua morfologia (Figura 3.24).

As amostras eram depositadas em uma superfície de vidro para escorrer o excesso de água (Figura 3.24) e então colocadas em recipientes cilíndricos (Figura 3.25).

Alguns problemas ocorridos durante a armazenagem foram o ataque de formigas e

Figura 3.24 Amostras de nata depositadas sobre uma superfície de vidro.

Figura 3.25 Recipientes onde eram depositadas as amostras. Elas permaneciam durante o tempo do experimento nestes potes cobertas por um filtro de papel de forma a permitir a evaporação.

fungos, fato já esperado pois o material é altamente nutritivo (Figura 3.26).

Figura 3.26 Amostra contaminada com mofo.

Para evitar estes problemas foram usados filtros de papel para encobrir os recipientes que continham as amostras. Fizemos medidas de seis amostras (além das perdidas) por três meses e meio de forma que temos dados de cerca de 3 décadas no tempo, mostradas na Figura 3.27. Uma das amostras (Figura 3.26), contudo, foi contaminada perto do fim das medidas de forma que os últimos quatro pontos de todas as análises seguintes são relativas às cinco amostras restantes. Abaixo apresentamos um gráfico (Figura 3.27) mostrando curvas de evaporação para todas as amostras, bem como um gráfico da média tomada entre as massas das amostras ao longo do experimento (Figura 3.28).

Desde que temos uma relação similar para $M(t)$ entre todas as amostras podemos tentar encontrar um comportamento normalizado entre elas tomando $M(t) \rightarrow \frac{M(t)}{M(t=0)}$

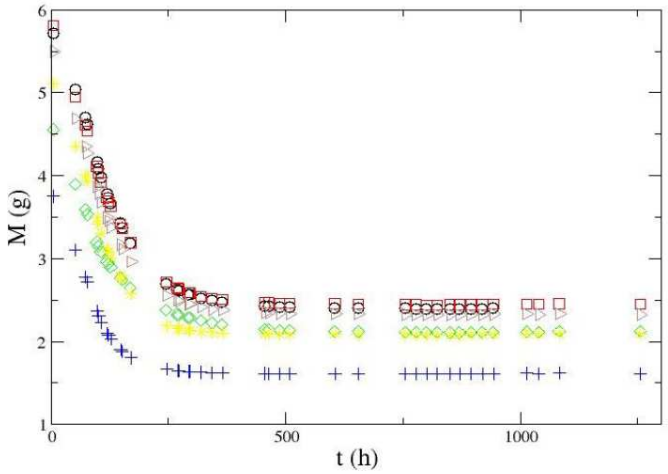


Figura 3.27 Gráfico da massa M versus o tempo t.

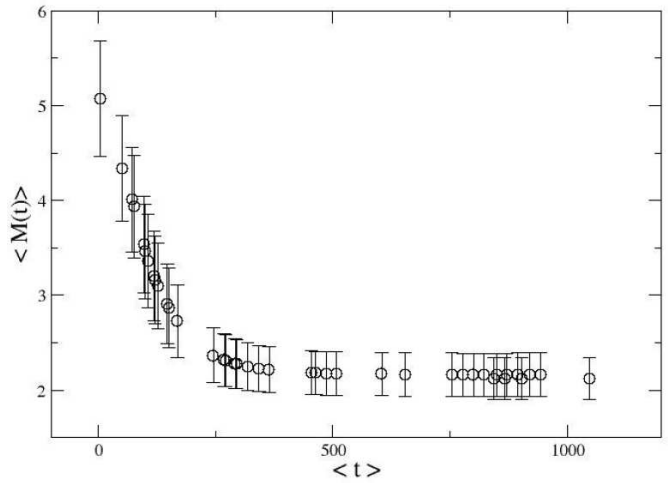


Figura 3.28 Média ao longo do tempo das massas da amostras. As barras de erro são relativas as seis amostras usadas, a menos dos últimos quatro pontos. O erro na medida do tempo é muito pequeno em relação a escala usada e não aparece no gráfico.

(Figura 3.29). O valor usado como $M(t = 0)$ é o primeiro valor tomado da massa das amostras, que foi medido cerca de cinco horas depois da confecção das amostras.

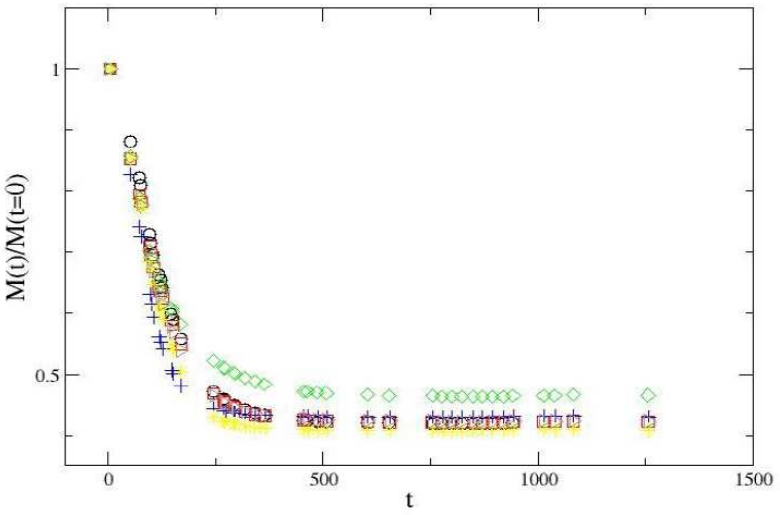


Figura 3.29 Gráfico da massa normalizada pelo valor da primeira medida, dada como *M(t=0)*.

Ao tomarmos ainda o valor médio da quantidade $M(t)/M(t = 0)$ obtemos o gráfico abaixo expressando a perda de água das amostras (Figura 3.30).

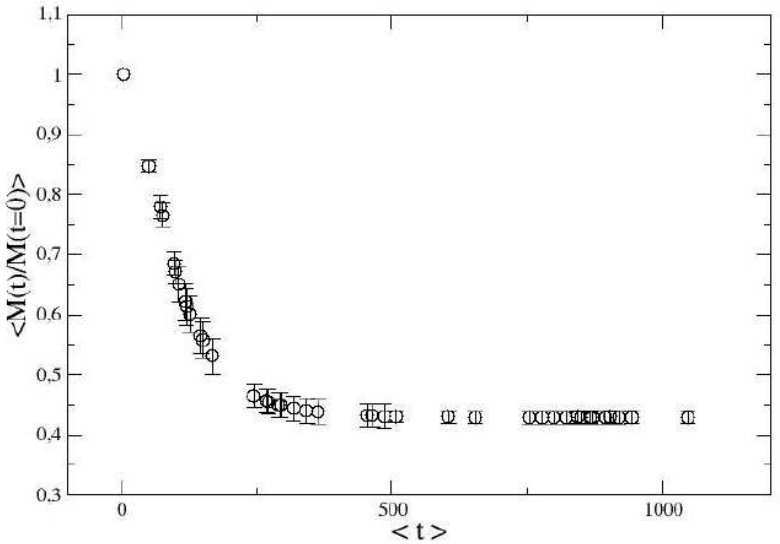


Figura 3.30 Gráfico da média da massa normalizada e a média do tempo de existência da amostra.

Para experimentos de relaxação podemos encontrar um tempo característico em que o sistema se acomoda. Nos experimentos realizados, o tempo de relaxação τ deve depender

da temperatura T e da área de contato da amostra com o ar A, onde ocorre a evaporação da água. Desde que nos experimentos realizados a temperatura foi mantida constante em 295K, o tempo de relaxação dependerá apenas da área.

Foram feitas diversas tentativas para encontrar qual a melhor expressão que se ajusta ao decaimento da hidratação encontrado. Mostramos abaixo todos os decaimentos tentados, começando pelo exponencial,

$$\frac{M(t)}{M(t=0)} = exp(-\frac{t}{\tau}),$$

O qual fornece um bom ajuste, como mostrado na Figura 3.31. Nesse caso os tempos de relaxação variam entre 208 horas e 289 horas. O coeficiente de correlação dos ajustes exponenciais na Figura 3.31 são todos acima de 0,99 (Tabela 3.6).

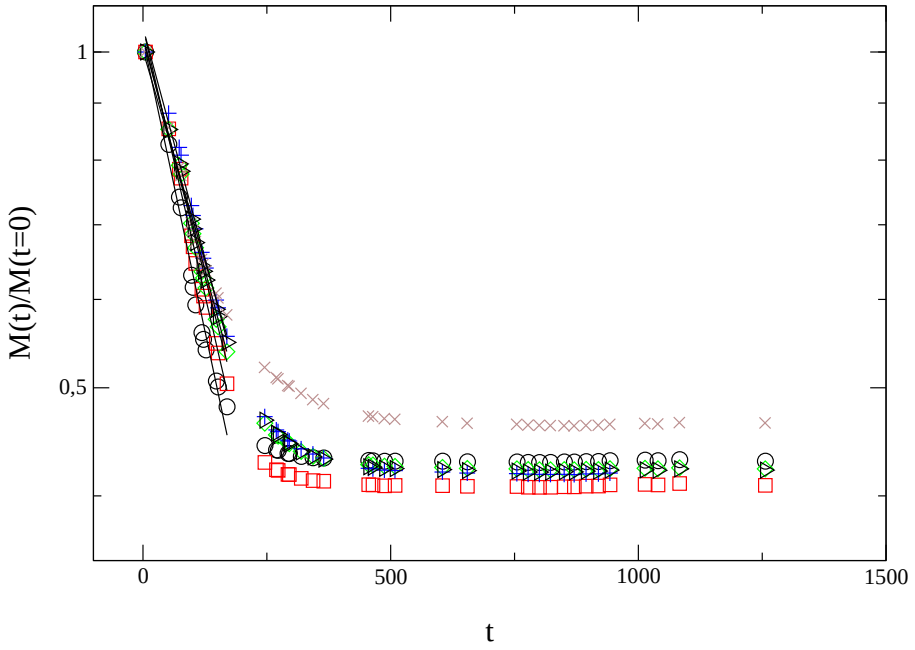


Figura 3.31 Gráfico log-linear da relação entre as razões na massa e o tempo para o decaimento exponencial, obtendo os tempos de relaxação, em horas: 208 ± 9 ($\bigcirc$), 226 ± 7 ($\square$), 252 ± 7 ($\Diamond$), 263 ± 8 ($+$), 262 ± 7 ($\triangleright$) e 289 ± 10 ($\times$).

De forma semelhante, para o valor médio entre as massas das amostras obtemos o gráfico exibido na Figura 3.32.

O ajuste exponencial na Figura 3.32 nos fornece: $\frac{M(t)}{M(t=0)} = 1,03 \cdot exp(-0,0041 \pm 0,0001 \cdot t)$ de onde tiramos o valor $\tau = 244 \pm 6$ horas, com um coeficiente de correlação superior a 0,995 .

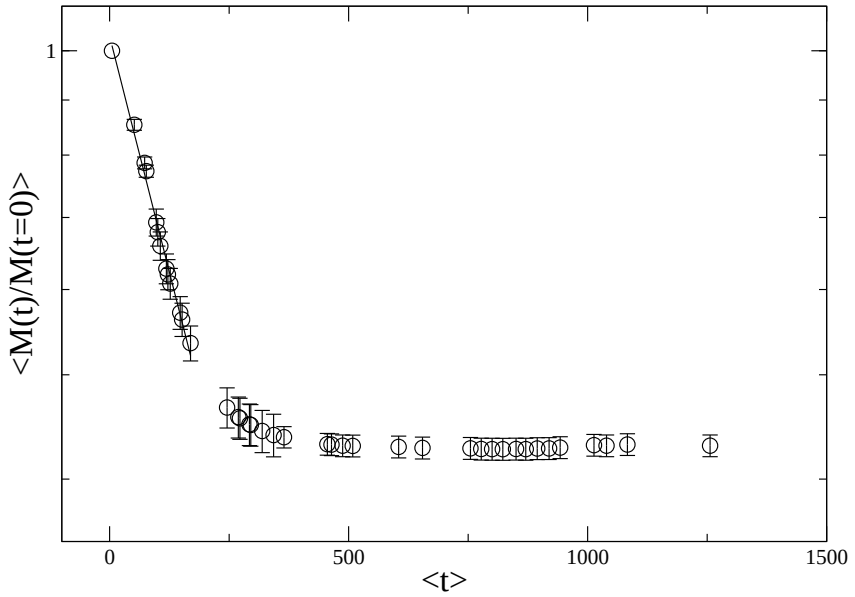


Figura 3.32 Mesmo gráfico anterior mas fazendo-se a média sobre as seis amostras.

	Tempo de relaxação (horas)	cc
◯	208 ± 9	0,990
□	226 ± 7	0,995
◊	252 ± 7	0,996
+	263 ± 8	0,994
▷	262 ± 7	0,997
×	289 ± 10	0,991
Média	250 ± 8	

Tabela 3.6 Tempos de relaxação para decaimento exponencial.

A segunda tentativa para o ajuste do decaimento obtido é do tipo exponencial esticada. Esse tipo de decaimento tem sido encontrado em uma grande variedade de materiais [31] e é definido como,

$$\frac{M(t)}{M(t=0)} = exp - [(\frac{t}{\tau})^{\beta}]. \tag{3.10}$$

Para este decaimento é necessário levar em conta que a razão $\frac{M(t)}{M(t=0}$ é sempre menor que 1, assim, ao fazermos o gráfico de $M(t=0)/M(t)$ obtemos $Ln(M(t=0)/M(t)) = (t/\tau)^{\beta}$; ou seja, o logarítimo da razão $M(t=0)/M(t)$ fornecerá uma lei de escala temporal com o expoente dinâmico β (Figura 3.33). Encontrou-se em 2002 que a relaxação de estresses

internos em superfícies amassadas de alumínio obedeciam uma lei exponencial esticado com $\beta = 0,28 \pm 0,03$ ao longo de seis décadas temporais, independente das deformações axiais a que estas superfícies foram submetidas no intervalo $0,2 \leq \delta \leq 0,6$ [31].

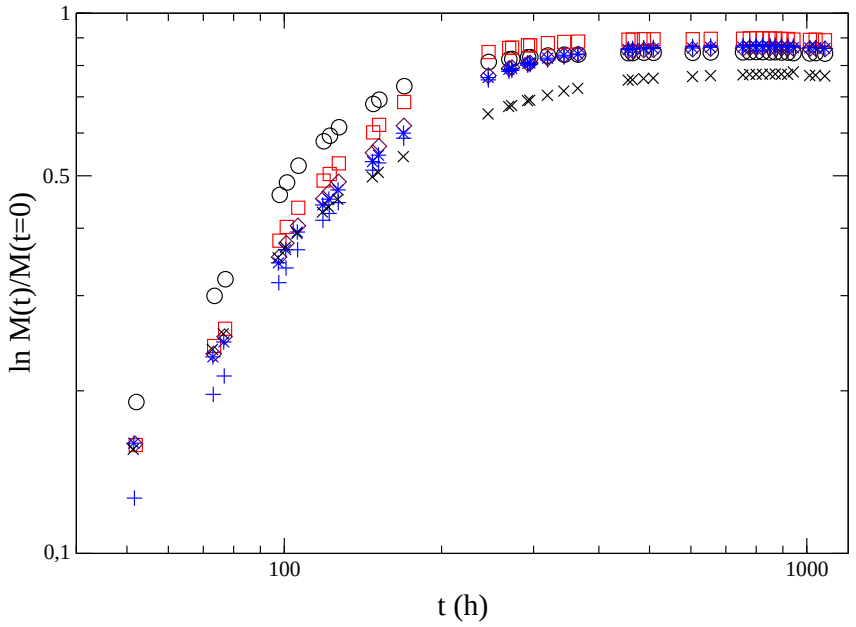


Figura 3.33 Relaxamento do tipo exponencial esticado. Neste caso obtivemos os seguintes tempos de relaxação: 355 ± 5 (◯), 328 ± 3 (□), 328 ± 2 (◊), 322 ± 2 (+), 362 ± 2 (▷) e 445 ± 9 (×).

Para a exponencial esticada, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 3.7 para o tempo de relaxação e o expoente do decaimento β. Em 3.34 mostramos novamente o resultado do ajuste para a média da massa das amostras.

	Tempo de relaxação (horas)	β	cc
+	322 ± 2	$0,92 \pm 0,05$	0,969
▷	362 ± 2	$0,82 \pm 0,04$	0,975
×	445 ± 9	$0,70 \pm 0,05$	0,961
◯	355 ± 5	$0,65 \pm 0,07$	0,916
□	328 ± 3	$0,83 \pm 0,06$	0,959
◊	328 ± 2	$0,81 \pm 0,05$	0,968
Média	235 ± 20	$1,20 \pm 0,03$	

Tabela 3.7 Resultados para o decaimento tipo exponencial esticado.

Quando tomamos a média sobre todas as amostras a relação que dá o melhor coeficiente de correlação ($cc > 0,96$) para o ajuste tipo exponencial esticado é obtido pela

expressão $\frac{M(t)}{M(t=0)} = exp(-(\frac{t}{367})^{0,78\pm0,05})$.

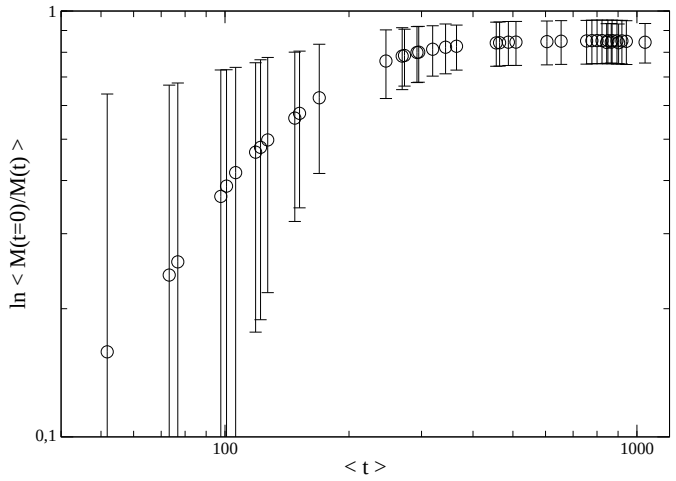


Figura 3.34 Mesmo gráfico da figura anterior mas fazendo-se média sobre todas as amostras.

Finalmente, tentamos o relaxamento da massa com o tempo como um decaimento logarítimico:

$$\frac{M(t)}{M(t=0)} = a \cdot ln(t) + b, t \geq 1, \tag{3.11}$$

no plot original da massa (Figura 3.35.) Nesse caso os coeficientes de correlação situam-se todos acima de 0,95.

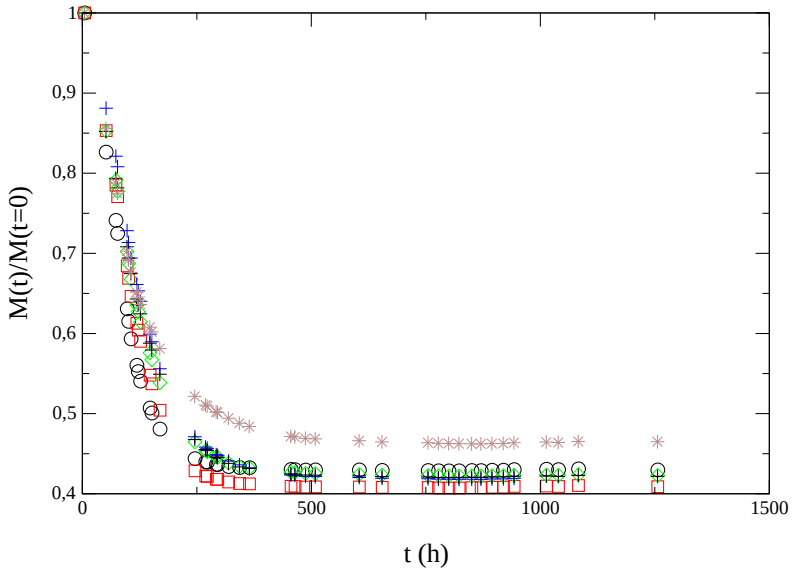


Figura 3.35 Plot original da massa normalizada pela massa inicial.

Neste caso obtemos para as constantes a e b os valores dados na Tabela 3.8.

	a	b	cc
$+$	$-0,15 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,06$	0,919
$\triangleright$	$-0,12 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,06$	0,918
$\times$	$-0,11 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,05$	0,989
$\bigcirc$	$-0,09 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,06$	0,831
$\square$	$-0,12 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,07$	0,872
$\Diamond$	$-0,12 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,06$	0,896
Média	$-0,24 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,1$	

Tabela 3.8 Resultados dos coeficientes a e b para o decaimento logarítimico.

Em termos da média $< M(t)/M(t=0) >$ (Figura 3.36), o melhor ajuste aos dados experimentais é dado por $M(t)/M(t=0) = -(0,12 \pm 0,01) \cdot Ln(t) + (1,18 \pm 0,06)$, com um coeficiente de correlação 0,991.

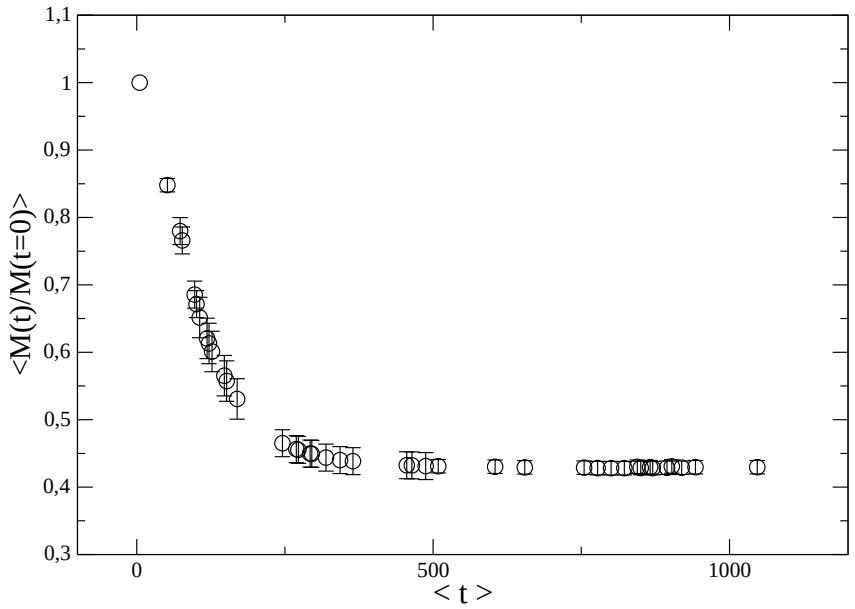


Figura 3.36 Mesmo gráfico anterior, mas tomando-se as médias $< M(t)/M(t=0) >$.

Também tentamos um relaxamento do tipo lei de potência mas, em todos os intervalos de tempo, os ajustes acima possuem qualidade melhor. Nas figuras acima mostramos os intervalos de tempo em que os ajustes tentados representam melhor a perda de água pelas amostras de nata. Quanto maior o intervalo testado menor fica a qualidade do ajuste, assim, nas primeiras 200h a desidratação segue um decaimento do tipo exponencial e o

ajuste possui coeficientes de correlação acima de $0,99$. Ao aumentar o intervalo para 500h um decaimento tipo exponencial esticado é o que melhor expressa o relaxamento da massa com o tempo mas o coeficiente de correlação cai para $\sim 0,96$ enquanto que para todo o intervalo de tempo em que o experimento foi realizado, uma expressão logarítimica se ajusta às medidas tomadas com coeficiente de correlação entre 0,83 e 0,92.

CAPÍTULO 4

ARAMES EMPACOTADOS EM CAVIDADES CILÍNDRICAS

"Os vírus são a arma divina."

—

Neste capítulo iremos fazer uma rápida revisão do que foi publicado nas últimas duas décadas sobre empacotamento de arames e falaremos um pouco sobre o empacotamento de DNA em cápsulas virais, tópico que motivou inicialmente este capítulo da dissertação. Depois iremos descrever os experimentos feitos com fios plásticos de arame galvanizado e comparar o que foi obtido aqui com os resultados apresentados em trabalhos anteriores com arames e com DNA viral.

4.1 REVENDO ARAMES E DNA

4.1.1 Empacotamento de arames

Os problemas de empacotamento de arames em cavidades apresentam diversas características físicas, geométricas e estatísticas que diferem consideravelmente quando comparamos a realização em duas e em três dimensões. Em primeiro lugar temos a formação de nós [32], característica do caso tridimensional, desde que em duas dimensões as partes do arame não podem se cruzar. Esses experimentos são realizados em velocidade baixa e constante $v \sim 1cm/s$ onde o arame é inserido na cavidade por um ou dois canais de injeção. Porém os processos de amassamento, tanto de superfícies quanto de arames, aparentam ser independentes da forma ou da velocidade nos limites utilizados (amassamento manual).

Tanto em duas quanto em três dimensões a unidade básica que forma as configurações assumidas pelo arame são os laços. A formação de um laço é provocada pelas limitações espaciais do empacotamento. Ao se injetar o arame na cavidade ocorrem encontros arame-cavidade e arame-arame, onde pode haver condensação de energia, caracterizada pelo

aparecimento de curvas no arame e, com o prosseguimento da injeção, o laço se forma com um encontro arame-arame (Figura 4.1). O empacotamento continua até que o se atinja o limite denominado *empacotamento rígido (jamming)*, onde é praticamente impossível injetar mais fio [16]. Podemos encontrar diversos parâmetros a influenciar os resultados obtidos, ainda mais quando se trata de experimentos manuais. A força, por exemplo, que uma pessoa utiliza é difícil de ser medida para a reprodução do experimento. A energia que o experimentador coloca no sistema será responsável pelo deslocamento do fio além de se acumular na forma de energia elástica nos laços, que pode ser descrita pela equação

$$dU = \frac{YI}{2R^2} ds, \tag{4.1}$$

onde Y é o módulo de Young, I, o momento de inércia, R o raio de curvatura e ds o elemento de caminho ao longo do arco. Contudo os expoentes encontrados nos experimentos com arames, como o expoente de massa-tamanho, não são afetados pela força, fato já observado para superfícies amassadas [19]. A forma influencia mais a *lacunaridade* [17] do que dimensão fractal para experimentos com superfíces. Foi mostrado que, em duas dimensões, a energia elástica está concentrada num conjunto de dimensão D_{ec} menor que as dimensões características do problema (dimensão fractal $D = 1,8 \pm 0,1$ e dimensão euclidiana onde o sistema está mergulhado $D_E = 2$), experimentalmente observou-se que $D_{ec} = 1,0 \pm 0,1$ [33].

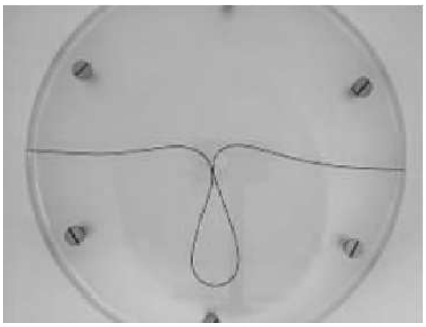
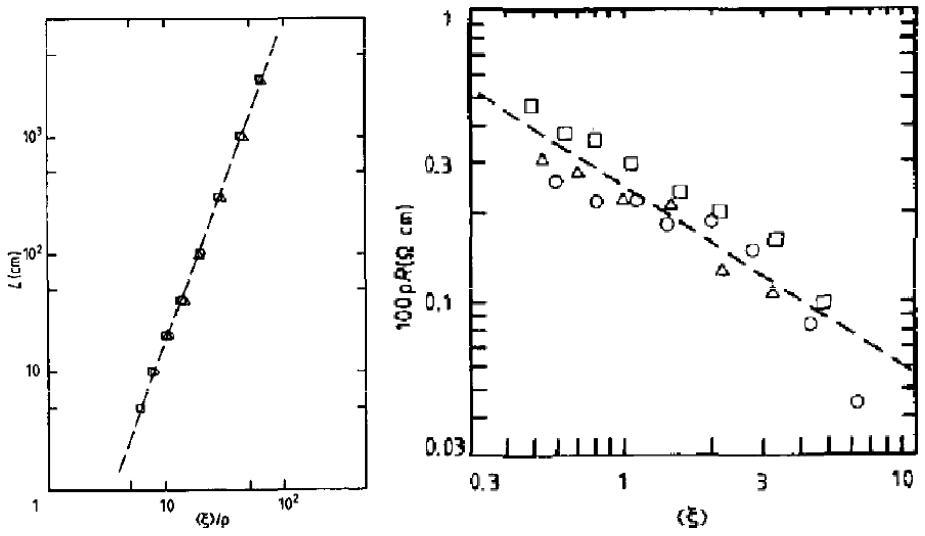


Figura 4.1 Formação de um laço durante a injeção de arame numa cavidade bidimensional.

Experimentos de amassamento em três dimensões utilizando arames começaram no início da década de 90 com o empacotamento manual de fios de solda de diversos comprimentos e diâmetros, gerando amostras com a forma aproximada de uma esfera. Nesses experimentos observou-se propriedades geométricas (a relação massa-tamanho, Figura

4.2(a)) e elétricas (relação entre a resistência e o tamanho das esferas, 4.2(b)). Deve ser observado que nesse tipo de experimento as condições de contorno são variáveis, desde que as mãos não oferecem limites fixos para o arame. Por outro lado, experimentos com essas condições foram realizados apenas para três dimensões devido a dificuldade de amassar algum objeto em duas dimensões utilizando as mãos.



(a) (b)

Figura 4.2 Resultados obtidos em [8] para o empacotamento manual usando arame de solda. Na direita temos a relação massa-tamanho $L = 0,032 \cdot (\langle\xi\rangle/\rho)^{2,75}$ com $\langle\xi\rangle$ a média de sete medidas do diâmetro feitas em sete amostras, L o comprimento e ρ o diâmetro do arame. Na figura 4.2(b) a expressão para a resistência elétrica $100 \cdot \rho \cdot R = 0,25 \cdot \langle\xi\rangle^{-0,64}\Omega$ m, sendo R a resistência elétrica.

Fazer experimentos usando condições de contorno fixas é conveniente não só por apresentar um problema diferente em relação ao caso de condições de contorno variáveis mas também pois os estudos de estruturas amassadas apresentam grande interesse de ordem biológica, servindo como um modelo simples para o estudo de configurações de polímeros e membranas em estruturas confinantes, por exemplo, o empacotamento de arames em cavidades como modelo ao empacotamento de material genético em cápsulas virais. Em [2], utilizando cavidades esféricas encontrou-se que a relação $M \sim R^D$ era satisfeita para o valor de $D = 2,7 \pm 0,1$, mesmo valor encontrado anteriormente para o confinamento manual. Os experimentos mencionados até agora são realizados utilizando as mãos como provedora da força de injeção. Simulações numéricas e experimentos utilizando cilindros rotacionando para injetar arames em cavidades esféricas obtiveram o

expoente $D = 2,62$ quando o experimento era realizado no regime de alta torção (que será comentado mais tarde) [10]. O conjunto dos resultados mostra que a relação obtida é independente não só da velocidade de injeção como também da forma de amassamento.

A fração máxima de empacotamento, obtida no regime de *empacotamento rígido* é dado pela expressão

$$p_m = \frac{\pi \cdot a^2 \cdot L_m}{V} \tag{4.2}$$

onde a é o raio do arame, L_m o máximo comprimento dentro da cavidade e V o volume da cavidade. Aparentemente p_m não depende do raio do arame a ou do raio da cavidade R [10] isoladamente, mas do parâmetro adimensional a/R, ou seja, apenas de relações geométricas entre o arame e a cavidade.

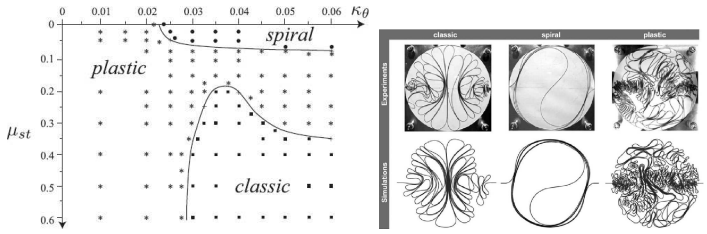
4.1.2 Diferentes morfologias

Durante os processos de empacotamento de arames o fio se ajusta na forma de laços, distribuídos pelo volume da cavidade. Dependendo de propriedades da cavidade, do fio ou do processo de empacotamento os laços podem assumir diversos padrões, formando estruturas mais ou menos complexas.

Simulações numéricas [9] para cavidades bidimensionais onde foram controlados o atrito entre a cavidade e o fio e a elasticidade do arame mostraram dois tipos de configurações diferenciadas pela presença de laços (Figura 4.3(b)). Em uma nota-se a ausência de laços e o arame se acomoda ao longo do perímetro da cavidade em circunferências de raios decrescentes. Essa disposição, chamada espiral, ocorre para baixo coeficiente de atrito e alta elasticidade 4.3(a) e se conjectura que a fração de empacotamento $p \backsimeq 1$ [16].

Nos outros casos encontraram uma configuração com grande formação de laços, onde se observou a presença de uma fase desordenada em que os laços não apresentavam nenhum padrão (*plástica*) e outra que apresentava um eixo de simetria (*clássica.*)

Nos experimentos mencionados o padrão seguido pelo fio foi determinado por propriedades características do material, ou seja, por limitações experimentais. Por outro lado pode-se controlar características do processo em si, como dito em 4.1.1, a força ou a velocidade, por exemplo. Em simulações e experimentos em cavidades esféricas



(a) (b)

Figura 4.3 Configurações para o empacotamento bidimensional de arame em função da plasticidade e do coeficiente de atrito (a) e resultados de experimentos (parte superior) e de simulações (parte inferior) (b) [9].

tridimensionais [10] a torção no fio era controlada.

O fio, ao ser injetado começa a se acomodar em determinada região da cavidade mas, encontrando resistência procura minimizar a energia preenchendo outras regiões do espaço. Para isso o arame rotaciona axialmente e essa torção se distribui ao longo do fio sendo liberada no ponto de injeção. Para evitar que a tensão fosse liberada na extremidade livre, dentro da cavidade, injetava-se os arames pré-curvados. Essa configuração experimental foi chamado de *low torsion setup* e leva a distribuições ordenadas como mostra a parte superior da Figura 4.4.

Figura 4.4 Imagens de tomografia por raio-X de experimentos feitos em [10].

Em um outra configuração (*high torsion setup*), não era permitido ao fio liberar tensão no canal de injeção e ela era acumulada ao longo do fio, podendo se tornar tão intensa que gerava figuras com formato de oito. Nesses experimentos foram obtidas configurações

desordenadas que preenchiam a cavidade de forma mais homogêna (parte inferior da Figura 4.4.)

4.1.3 Empacotamento de DNA viral

Até meados do século XIX a molécula de DNA era completamente desconhecida pela comunidade científica. Os experimentos que descobriram e caracterizaram a molécula foram realizados por Friedrich Miescher a partir de 1868 [34] e o próprio Miescher supôs que o DNA teria algum papel na transmissão genética mas desistiu da idéia, pois acreditava-se que a informação genética era transmitida por proteínas. Essa crença durou quase um século, suportada na idéia de que as proteínas eram mais complexas que o DNA pois este seria formado por uma sequência idêntica de nucleotídeos.

Em 1952 Alfred Hershey e Martha Chase provaram não serem as proteínas e sim o DNA o responsável pela hereditariedade fazendo experimentos com o vírus bacteriófago $T2$. Esses experimentos não foram aceitos por todos os cientistas na época e apenas com a hipótese da dupla-hélice publicada em 1953 por James D. Watson e Francis Crick foi finalizada a discussão. Desde então diversos experimentos têm sido realizados utilizando vírus para estudar propriedades físicas e químicas do material genético.

Durante muito tempo os vírus não foram considerados organismos vivos por não possuir organelas nem metabolismo quando não estão associados à células hospedeiras. Ainda hoje essas duas frentes existem apesar de aqueles que defendem os vírus como organismos vivos serem mais numerosos. Os vírus são formados basicamente pelo material genético enclausurado numa cápsula proteica que pode ser envolta ou não por um envelope formado por uma bicamada lipídica.

Assim como existem diferentes espécies com estruturas genéticas completamente diferentes também existem diversos vírus que têm como hospedeiros membros de todo um reino ou espécies específicas e têm sua própria classificação taxonômica. Dentre todos os vírus que existem não há como definir um padrão estrutural geral, o mais simples padrão seguido por todos é a presença do material genético envolto pela cápsula proteica. Porém o material genético pode ser formado por DNA ou RNA organizados em fitas simples ou duplas, lineares ou circulares, segmentadas ou não. A cápsula proteica pode ser envolta ou não por um envelope bilipídico.

Grande parte dos vírus apresenta geometria icosaédrica, dentre os quais os bacteriófagos, os mais conhecidos na literatura. A maior parte das informações mencionadas nesta dissertação será relativa aos bacteriófagos (fagos) dada a extensa quantidade de material sobre eles, a menos que seja necessário fazer menção a outros.

Durante as últimas quatro décadas o processo do empacotamento do DNA se tornou um problema de grande interesse dos virologistas assim como da biologia molecular em geral desde quando foi mostrado que, durante o processo de replicação no ciclo de vida viral, as cápsulas proteicas eram formadas vazias e o DNA viral é levado e empacotado através da casca em seguida. Muitos problemas surgiram não só na ordem de entender os processos físicos envolvidos durante a infecção mas também como as interações entre proteínas contribuem para as funções biológicas e quais interações proteína-DNA produzem movimentos ou, mais geral, as interações presentes na maquinaria biológica que permite o transporte de estruturas complexas [35].

O material genético fica confinado dentro da cápsula viral e a primeira evidência da existência de ordem em sua disposição em bacteriófagos data de 1960 [36] através de dados da birrefrigência de amostras de $T2$ sujeitas a forças hidrodinâmicas. Seus experimentos sugeriam que o DNA ficaria orientado, pelo menos em parte, paralelamente ao eixo mais longo na cápsula de $T2$. Experimentos posteriores observaram o material genético de $T7$, $P22$, ϕCd-1 e λ orientado paralelamente ao menor eixo o que leva a crer não haver uma disposição geral. Mais ainda, não se encontrou até agora um exemplar de bacteriófago que possua disposição uniforme, que impede de se obter dados definitivos a partir de experimentos de absorção óptica [37].

Não se sabe ao certo como a longa molécula se acomoda nos vírus e diversos modelos surgiram ao longo dos anos de forma a explicar os dados obtidos de imagens de cristalografia, raiosX e outras técnicas de imagens assim como as propriedades físicas envolvidas nos processos de empacotamento e ejeção de DNA viral (força, gasto energético, entropia do processo, limites de material genético dentro da cápsula entre outras). Porém nenhum dos modelos até agora é consistente com todos os dados dos diversos vírus conhecidos. Iremos comentar sobre alguns desses modelos.

- Anéis concêntricos: através da microscopia de fagos, num dos primeiros experimentos para determinar a estrutura do empacotamento [12], observou-se em microscopia

de cortes da cápsula de $T4$ que o material genético deveria ser orientado de forma circunferencial próximo à parede interna da cápsula viral. Posteriormente, usando difração de raiosX observou-se a presença de ordens de curto alcance e longo alcance [38]. A primeira revelou uma distância $d_s = 25A$ entre os anéis (experimentos posteriores mostraram que $d_s = 2,5nm \rightarrow 3,0nm$ correspondem a pressão de algumas dezenas de atm) enquanto que a ordem de longo alcance mostrou que a cápsula viral seria preenchida uniformemente. Esses experimentos juntos indicavam que o DNA seria organizado na forma de cascas concêntricas, como um carretel (Figura 4.5). Essas cascas seriam esféricas em cápsulas isométricas.

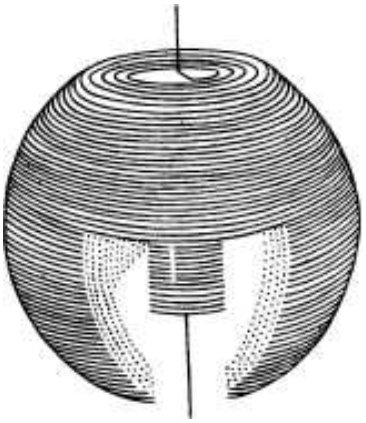


Figura 4.5 Modelo de empacotamento para DNA viral [11].

Contudo nenhum dos experimentos que iniciaram a idealização deste modelo de empacotamento ou dos posteriores, que o sustentaram, apresenta dados quanto ao preenchimento interno do núcleo das cápsulas virais. Assim, este modelo tem diversas ramificações: o material genético pode ser distribuído de forma não organizada na parte mais interna da cápsula viral ou todo ele estar ordenado em grupos de anéis concêntricos com orientações variadas (como na parte superior da Figura 4.4), cujo gasto energético é inferior ao anterior [39].

- Toroidal: essa possibilidade de organização de DNA já foi observada diversas vezes em micrografias eletrônicas (Figura 4.6) de cortes de fagos [12], [13].

  Além disso a formação de estruturas toroidais *in vitro* tornou atrativa a morfologia toroidal para a organização do DNA em termos da auto-montagem viral [37]. Em princípio tentou-se conciliar os dados obtidos com os dois processos, a formação

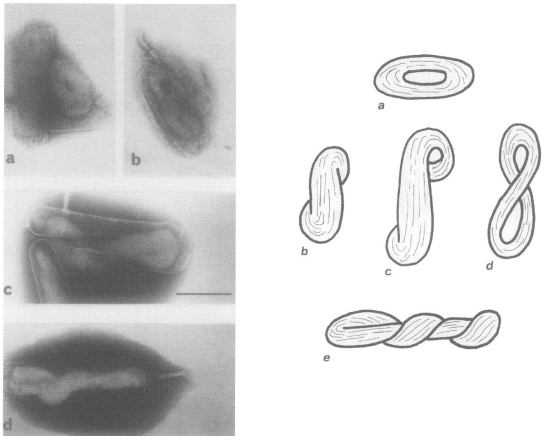


Figura 4.6 Na esquerda, imagem feitas da mesma forma que em [12] e, na direita, esquemas interpretativos da disposição de DNA na forma de toróides torcidos. As micrografias se relacionam com os esquemas na forma esquerda(direita), de modo que temos: a(a), "não há"(b), b(d), c(c), d(e) [13].

de *carretéis* e a morfologia toroidal, tomando cuidado com a orientação dos anéis, porém percebeu-se que os dois eram incompatíveis entre si. Apesar disso a presença de toróides na organização do DNA não é descartada e existem diversos modelos que apresentam diferentes morfologias para o empacotamento do toróide como um todo.

- Cristalização nemática: micrografias eletrônicas e padrões de difração eletrônica de espécies *in vitro* dos fagos λ e $T4$ mostraram a presença de domínios decorrentes do empacotamento de DNA orientados de forma dependente da geometria das cápsulas virais. O empacotamento de DNA dentro das cápsulas aparentou ser regido por pelo menos dois fenômenos: a tendência de DNA para formar alinhamentos locais (cristais líquidos nemáticos) e orientação desses cristais líquidos pela cápsula [14], que levou ao modelo de cristalização nemática (Figura 4.7.)

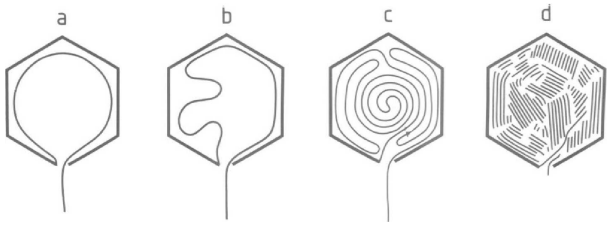


Figura 4.7 Diversas etapas do processo de empacotamento no modelo de cristalização nemática [14].

4.2 EMPACOTAMENTO TRIDIMENSIONAL DE ARAMES PLÁSTICOS

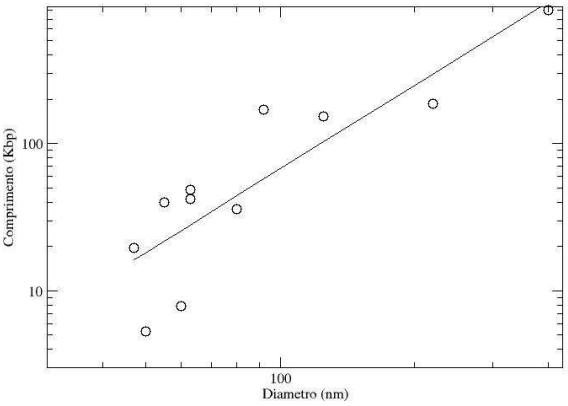
4.2.1 Empacotamento manual

Para o início de nossos experimentos nós utilizamos os dados apresentados em [15] sobre o empacotamento de DNA em cápsulas virais mostrados em 4.8(a). Nessa tabela são listados onze diferentes vírus, entre vírus que atacam células eucarióticas e que atacam organismos mais simples, o comprimento do material genético de cada um, o diâmetro da cápsula viral e a fração de empacotamento rho_{pack}, dada pela razão entre o volume ocupado pelo material genético e o volume disponível na cápsula viral.

TABLE 1 Packaged volume fractions of some bacteriophage and eukaryotic viruses

Virus type	Host type	Genome length (Kbp)	Diameter (nm)	ρ_{pack}
Bacteriophage T7	Bacteria	40	55	0.490
Bacteriophage ϕ29*	Bacteria	19.4	47	0.459
Bacteriophage T4	Bacteria	169	92	0.443
Bacteriophage $\lambda^{\dagger}$	Bacteria	48.5	63	0.419
Bacteriophage P22	Bacteria	41.7	63	0.319
Herpes Virus HSV1	Human	152	125	0.159
Human Adenovirus C	Human	36	80	0.143
Smallpox Virus 1‡	Human	186	220	0.036
Polyoma Virus SV40	Human	5.3	~50	0.083
Mimivirus§	Amoeba	~800	~400	0.026
Papillomavirus BPV1	Animal	7.9	60	0.070

(a)



(b)

Figura 4.8 Tabela apresentada em [15] mostrando dados de empacotamento para 11 diferentes vírus 4.8(a). Utilizando os dados da tabela ao lado plotamos a relação massa-tamanho para o diâmetro das cápsulas virais e o comprimento do material genético, em **Kbp** (bp - base par). Sendo L o comprimento do material genético e d o diâmetro da cápsula, a expressão que melhor aproxima os dados é $L = 0,01 \cdot d^{1,9 \pm 0,4}$.

O primeiro insight que tivemos, ao observar os dados em 4.8(a) é utilizar o comprimento do material genético e o diâmetro das cápsulas virais que enclausuram o mesmo e fazer uma análise da relação massa-comprimento. O resultado é apresentado na Figura 4.8(b).

Sendo onze exemplares um número bastante pequeno e um elemento podendo fazer grande diferença no ajuste linear, foi sugerido fazer um novo gráfico com mais exemplares de vírus (Figura 4.9). Utilizamos dados de 45 diferentes vírus, independentes do tipo de hospedeiro, onde o diâmetro das cápsulas foi retirado de [40], uma publicação sobre a reconstrução matemática de cápsulas a partir de micografias cryo-eletrônicas e o com-

primento do material genético foi obtido de dados do National Center for Biotechnology Information (NCBI).

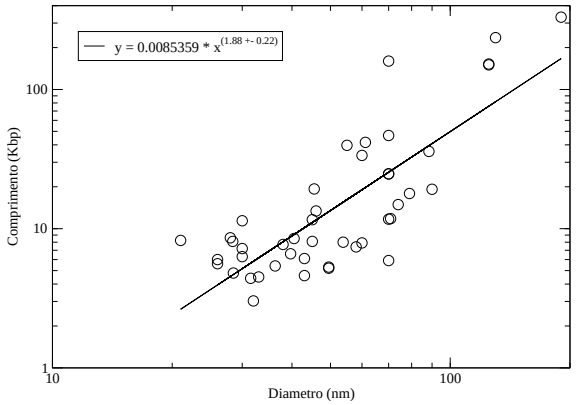


Figura 4.9 Dependência do comprimento do DNA versus diâmetro da cápsula viral para 45 espécies diferentes (Veja texto para detalhes). Da regressão obtemos $L \sim 0,009 \cdot d^{1,8\pm0,2}$, em concordância com Figura 4.8.

Nos dois casos obtivemos os mesmos expoentes, dentro da margem de erro. O resultado é bastante interessante pois as cápsulas virais apresentam um ambiente tridimensional mas o expoente encontrado sugere que o DNA viral se acomoda num volume quase-bidimensional. Não só isso mas é o mesmo expoente encontrado em experimentos com arames amassados em cavidades bidimensionais [41] e [42].

A grande maioria dos dados usados, pelo menos aqueles presentes em [40], se referem a vírus com cápsulas esféricas. Iremos usar os vírus apresentados em 4.8(a) como guia para nossos experimentos. Para isso nós tomamos o comprimento do material genético em nm utilizando a aproximação que o DNA é um cilindro de raio 1nm e comprimento de cerca de $0,34$nm por par de bases [15]. Com isso podemos calcular a taxa de aspecto, uma quantidade adimensional que relaciona as dimensões do objeto em estudo. No nosso caso,

$$T_a = \frac{L}{x} = \frac{0,34N_{bp}}{2}, \tag{4·3}$$

onde N_{bp} é o número de pares de bases e o x o diâmetro de um filamento de DNA.

Para os experimentos nós utilizamos arame galvanizado, um tipo de arame menos plástico que os arames formados por liga de chumbo e estanho ou cobre, comumente utilizados nesses experimentos, com diâmetro de $0,56$mm. Foram selecionados pedaços de arame com as mesmas taxas de aspecto dos exemplares de DNA viral. Na tabela 4.1

listamos os comprimentos e taxas de aspecto do material genético assim como os comprimentos dos arames utilizados. Nessa tabela os vírus estão listados de forma decrescente na fração de empacotamento, como na Figura 4.8(a), mas durante os experimentos listamos os respectivos exemplares de arame de forma crescente no comprimento, a última coluna da tabela é a respectiva relocação dos dados de acordo com o comprimento.

Vírus	Comprimento do DNA (nm)	T_a	Comprimento do arame (mm)	♯
1	13600	6800	3807	5
2	6596	3298	1847	3
3	57460	28730	16089	9
4	16490	8245	4616	7
5	14178	7089	3970	6
6	51680	25840	14470	8
7	12240	6120	3427	4
8	63240	31620	17707	10
9	1802	901	505	1
10	272000	136000	76160	11
11	2686	1343	752	2

Tabela 4.1 Taxas de aspecto e comprimento do material genético e dos arames utilizados.

Foram preparadas 5 amostras de cada exemplar com os comprimentos listados na tabela anterior, com a exceção do ♯11, do qual foram preparadas apenas 2 amostras. Para iniciar o processo de empacotamento manual quisemos manter a estrutura de laços, característica do empacotamento de arames em cavidades, então começamos a criar uma estrutura que era formada por laços parecidos com aquele na Figura 4.1.

Diferente da geometria que estamos acostumados (Figura 4.10), nesse procedimento os laços com pequenos raios dominam o início do experimento enquanto que, à medida que novos laços são acrescentados e a estrutura fica maior e vai se tornando difícil fixá-los. Mesmo os laços grandes são complicados, a estrutura fica instável. Devido a essa dificuldade podemos perceber a presença de um núcleo central, bastante firme rodeado por uma *nuvem* de laços. A solução encontrada foi injetar os novos laços, pelo menos parte deles, dentro do corpo já montado. Dessa forma a disposição espacial dos laços é mais homogênea (Figura 4.11).

O procedimento é bastante demorado, podendo ser superior a $2,5$h para os maiores comprimentos. Foram feitas oito medidas do diâmetro X, tomadas aleatoriamente ao

Figura 4.10 Empacotamento de arame feito em cavidade retangular quase-bidimensional [16]. O tamanho dos laços diminui gradualmente à medida que o fio é inserido na cavidade.

(a) (b) (c)

Figura 4.11 Em 4.11(a) uma amostra bastante compacta feita com arame de 505mm. Com o crescimento do tamanho ela pode ficar mais instável 4.11(b). Em 4.11(c) temos uma amostra feita com 76160mm de arame injetando os laços dentro da própria estrutura.

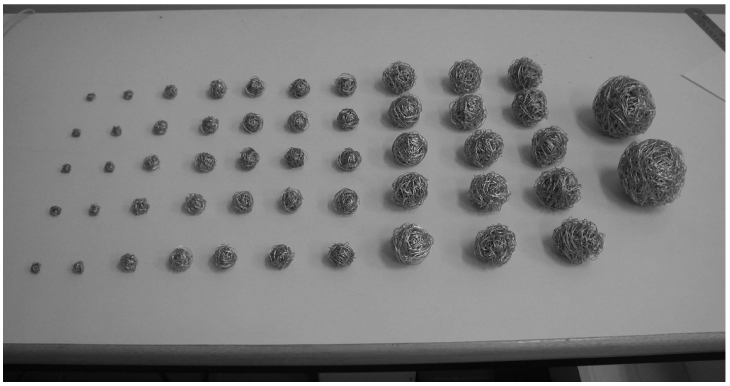
longo do corpo de cada amostra, com exceção das duas amostras para o vírus 11, as quais foram tomadas 10 medidas do diâmetro.

Encontramos que a expressão que melhor ajusta a relação massa-comprimento (Figura 4.12(c)) para os exemplares feitos (Figuras 4.12(a) e 4.12(b)) é dado por

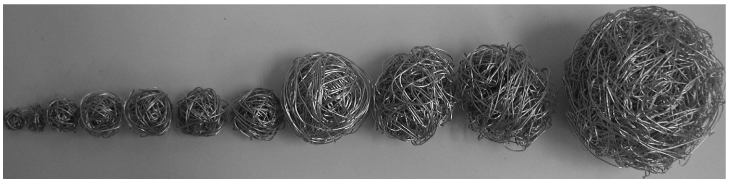
$$L = 1,97 \cdot X^{2,41 \pm 0,06}, \tag{4.4}$$

onde L é o comprimento de arame e X o diâmetro da esfera.

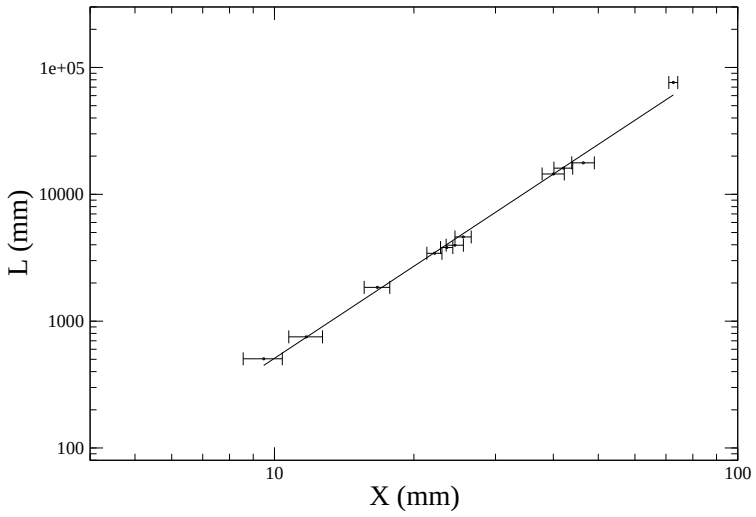
Os erros na Figura 4.12(c) são estatísticas das 40(20) medidas do diâmetro para os vírus ♯ **1-10**(**11**). O expoente em (4.4) difere um pouco dos apresentados anteriormente, tanto o empacotamento manual quanto para cavidade esféricas. Isso é devido, aparente-



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12 4.12(a) Todas as 52 amostras produzidas utilizando pedaços de arame galvanizado. 4.12(b) Na figura vemos uma amostra pra cada uma das onze famílias. A primeira, extrema esquerda, foi feita com um arame de 505 mm de comprimento e tem $9,7 \pm 0,7$ mm de diâmetro enquanto que para a última utilizou-se um arame de 76160 mm resultando numa amostra com 73 ± 1 mm de diâmetro. 4.12(c)Relação massa-tamanho para as amostras esferóides de arame amassado. A expressão que melhor se ajusta às medidas é dado pela expressão $L = 1,97 \cdot X^{2,41 \pm 0,06}$ com coeficiente de correlação acima de 0,99.

mente, ao fato deste arame ser menos plástico, dificultando a ocupação do espaço pelos laços.

O valor encontrado para o expoente em (4.4) pode ser estimado pelo seguinte argumento de escala [2]: da forma mais simples possível, podemos dizer que há duas principais formas de contribuição para a energia total no arame U_e e U_{ae}, a energia elástica confinada e a energia de auto-exclusão, respectivamente. A contribuição da energia elástica representa os fatores entrópicos envolvidos no empacotamento. Se o arame está densamente amassado numa pequena esfera o número de estados acessíveis é baixo, resultando numa baixa entropia. À medida que o raio cresce a entropia cresce com o número de estados acessíveis, porém, no limite do arame completamente esticado (raio grande) a entropia é baixa. Logo a contribuição entrópica favorece um determinado raio R_0, máximo da curva $S(R)$. Expandindo em série em torno de R_0 temos,

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_{R_0} \cdot (R - R_0) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^2}\right)_{R_0} \cdot (R - R_0)^2 + ... \tag{4.5}$$

mas $\left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_{R_0} = 0$ pois R_0 é um máximo e $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial R^2}\right)_{R_0} < 0$. Logo

$$S = -\frac{1}{2} \cdot \left|\frac{\partial^2 S}{\partial R^2}\right|_{R_0} \cdot (R - R_0)^2 \tag{4.6}$$

onde excluímos os termos de ordem maior que 2 e a constante S_0.

Assim, podemos associar o termo energético TS com a energia elástica do sistema:

$$U_e = kR^2/2, \tag{4.7}$$

onde $k = T\left|\frac{\partial^2 S}{\partial R^2}\right|_{R_0}$ e fizemos $R - R_0 \to R$.

A energia de auto-exclusão, por sua vez, é dada pela energia envolvida na interação entre dois corpos, sendo proporcional ao quadrado da densidade de massa média $\rho = M/V$. Tomando sobre todo o volume ficamos com a expressão para U_{ae}

$$U_{ae} \sim \rho^2 V \sim M^2 V^{-1} = M^2 R^{-d}, \tag{4.8}$$

onde o volume V *d-dimensional* deve escalar com R^d. Somando as duas contribuições temos que a expressão da energia dos arames amassados pode ser dada por

$$U = U_{ae} + U_e \sim M^2 R^{-d} + kR^2/2, \tag{4.9}$$

Minimizando U em relação ao raio temos a relação de dependência massa-comprimento:

$$\frac{\partial U}{\partial R} \sim M^2(-d)R^{-(d+1)} + kR \longrightarrow M^2 \sim \frac{kR}{-dR^{-(d+1)}} \sim R^{d+2}, \tag{4.10}$$

logo,

$$M \sim R^D \sim R^{\frac{d+2}{2}}, \tag{4.11}$$

de onde tiramos o expoente $D = \frac{d+2}{2} = 2,5$ para $d = 3$, bastante próximo do valor encontrado.

Para encerrar essa parte da seção vamos comparar as frações de empacotamento obtidas através de nossos experimentos com as medidas para os vírus, que foram, de certa forma, guias para nosso problema. A fração de empacotamento é dada pela seguinte expressão

$$p = \frac{\pi(\phi/2)^2 L}{V} \tag{4.12}$$

onde $\phi = 0,56$mm é o diâmetro do fio e o volume $V = 4/3\pi(d/2)^3$ é o volume da esfera com o diâmetro d que encerra a amostra. Substituindo a equação 4.4 em 4.10 temos

$$p = \frac{1,97\pi(\phi/2)^2 d^{2,41}}{4/3\pi(d/2)^3} = 0,92669 \cdot d^{-0,6}. \tag{4.13}$$

Na tabela seguinte nós listamos p dos vírus com aqueles calculados usando a equação 4.11. Observe nessa tabela que os valores do p virótico são maiores para todos os vírus cujos hospedeiros são bactérias enquanto que para os outros são menores, com exceção do vírus da herpes e do *adenovirus C*, que possui o mesmo valor. As variações nas frações de empacotamento encontradas estão relacionadas com o tipo de penetração nas células hospedeiras adotado pelo vírus. Há basicamente três tipos diferentes de entrada:

- penetração forçada: a membrana celular é perfurada ou os receptores no envelope viral se conectam com receptores complementares na membrana celular e as cápsulas virais entram no citoplasma;

- endocitose: no qual a membrana celular é *enganada* e absorve a infecção como se estivesse obtendo algum nutriente (usado por vírus que não possuem *envelope viral*

Vírus	p	$p = 0,93d^{-0,6}$
1	0,08	0,24
2	0,07	0,21
3	0,459	0,17
4	0,143	0,14
5	0,49	0,14
6	0,319	0,14
7	0,419	0,13
8	0,159	0,10
9	0,443	0,10
10	0,036	0,09
11	0,03	0,07

Tabela 4.2 Frações de empacotamentos mostradas em [15] (segunda coluna), organizadas em ordem crescente do tamanho do material genético e os equivalentes feitos com arame de mesma taxa de aspecto (terceira coluna).

como os vírus da família *Adenoviridae*);

- injeção do material genético: não há penetração da cápsula viral no citoplasma, o material genético é injetado através da membrana celular e por isso precisam de uma pressurização maior dentro da cápsula viral (usado por vírus que precisam apenas do material genético para infectar a célula, como os bacteriófagos).

4.2.2 Empacotamento em cavidades

Num dos modelos aceitos para o empacotamento de DNA em cápsulas virais mostrados antes o material genético é confinado na forma de espirais, formando cilindros, como visto na Figura 4.13. Inspirado na geometria desse empacotamento iremos utilizar cavidades cilíndricas no empacotamento dos arames.

Inicialmente quisemos manter a mesma ideia da comparação com o empacotamento viral e precisávamos de uma quantidade que relacionasse os dois processos, a saber: empacotamentos manuais livres de cavidades com fronteiras fixas e empacotamentos com arame injetado em cavidades. A primeira ideia seria usar cavidades tais que o diâmetro $2R$ e altura H fossem iguais e iguais aos diâmetros das esferas obtidas na subseção anterior. Dois problemas apareceriam nesse caso: a reduzida variedade das cavidades e o fato de que um cilindro de dimensões $2R = H$ possui o volume 3/2 vezes maior que a esfera

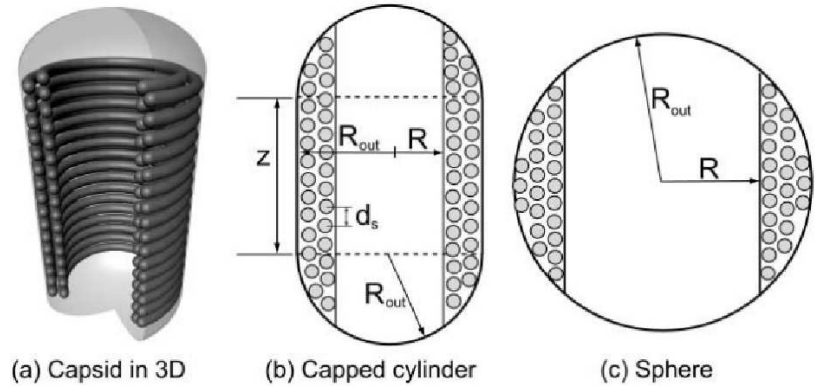


Figura 4.13 Modelo do empacotamento de DNA dentro da cápsula viral se ajustando de forma cilíndrica. Na figura, R é a distância entre o eixo central da cápsula cilíndrica e a camada mais interna de DNA, R_{out} é a distância entre o eixo central da cápsula cilíndrica e a camada mais interna de cápsula e d_s a distância entre os anéis formados no empacotamento do DNA viral [15].

de raio R, logo, propriedades como a *fração de empacotamento* não estariam diretamente relacionadas nos dois casos, a princípio. Decidimos então optar por deixar livre as dimensões da cavidade e usamos como parâmetro o volume: o tamanho do arame medido é o mesmo daqueles na tabela 4.1 e as cavidades possuem volumes iguais ou próximos aos volumes das esferas da subseção anterior. Durante os experimentos liberamos a restrição quanto ao comprimento do arame e dimensões da cavidade, usando tamanhos não relacionados com os vírus em [15].

Em princípio usamos como cavidades seringas plásticas de diversos raios (Figura 4.14). O canal de injeção é único e padronizado, possuindo 1,0 cm de comprimento e 2mm de largura. Nos experimentos de empacotamento de arames em cavidades os canais possuem diâmetro muito próximo do diâmetro do arame enquanto que no nosso caso o diâmetro do canal de injeção é quase quatro vezes maior que o diâmetro do fio e diversos efeitos de borda podem ocorrer, principalmente no começo da injeção e perto do limite de empacotamento rígido. Utilizamos cavidades de raio $4,33; 4,46; 6,07; 6,25; 7,28; 7,99$ e $9,4$mm. Algumas seringas possuem êmbolos cônicos e como o arame pode utilizar do espaço entre o cone e a parede da cavidade esse volume foi calculado utilizando um paquímetro para medir as dimensões a fim de realizar o cálculo de p. O êmbolo é fixado por um pino metálico evitando seu deslizamento durante o experimento.

Também foram usadas cavidades fabricadas possuindo raio(altura) 21(42); 21,87(53,4); 22,5(45); 24(30); 25,5(20); 26,5(98) e 36,25(72,5)mm (Figura 4.15), tomando cuidado para

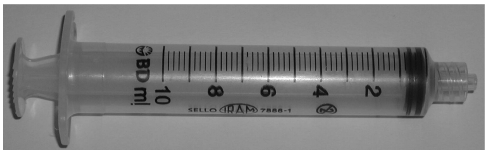


Figura 4.14 Uma das seringas usadas como cavidade.

que os canais de injeção tivessem a mesma forma daqueles nas seringas.

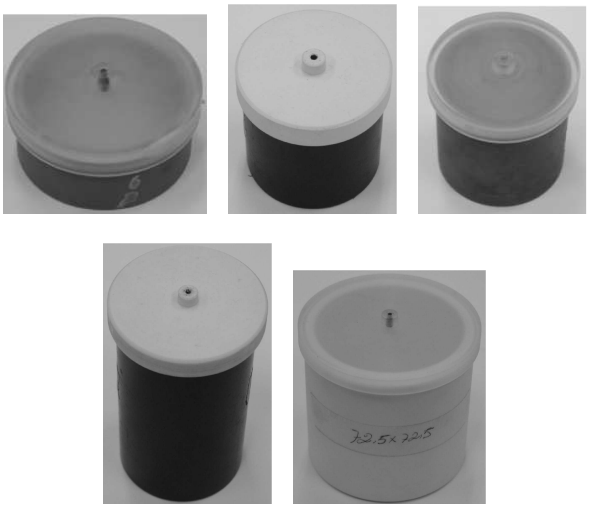
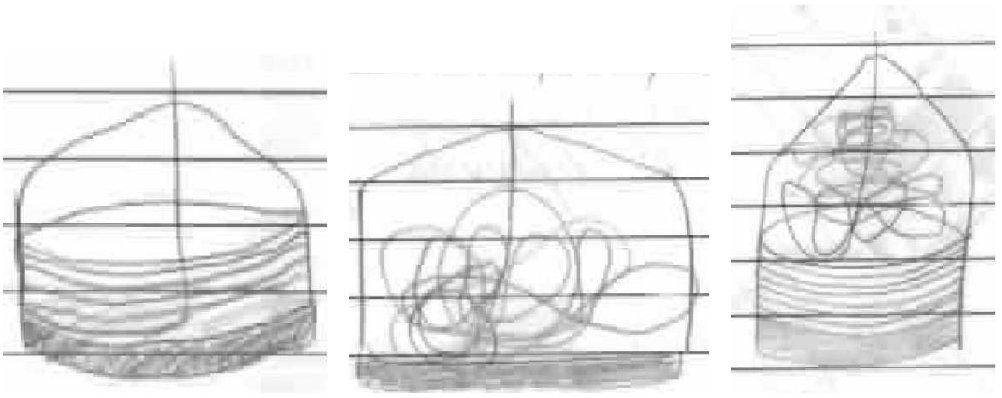


Figura 4.15 Algumas das cavidades usadas nos experimentos.

Iniciamos medindo o tamanho do arame a ser usado no experimento. Esse pedaço de fio é inserido na cavidade através do canal de injeção mantendo a velocidade aproximadamente constante ($v \sim 1cm/s$) usando uma das mãos para empurrar o fio e a outra para ajustar o arame e tentar manter a inclinação do fio o mais estável possível, devido ao tamanho do canal. Algumas vezes o processo pára pois o arame *trava* e se curva do lado de fora da cavidade, nesses casos usamos um alicate para arrumá-lo e continuar a injeção. No final do experimento medimos o comprimento do arame que sobra, obtendo o tamanho dentro da cavidade.

Em nossos experimentos observamos duas configurações que caracterizam o aspecto final dos arames empacotados, uma ordenada (*CO* - Figura 4.16(a)) caracterizada pela disposição solenoidal do arame dentro da cápsula e uma configuração desordenada (*CD*- Figura 4.16(b)) onde há laços de diversos tamanhos, semelhante à encontrada em [10] para *high torsion setup*. Notamos também a ocorrência de uma configuração que apresenta os dois tipos de comportamento, inicialmente os laços dispõem-se formando espirais mas,

em certo momento há quebra na simetria e os laços se tornam desordenados (*CM*- Figura 4.16(c).)



(a) (b) (c)

Figura 4.16 Desenhos esquemáticos da disposição dos arames nas cavidades. Em 4.16(a) vemos a estrutura em anéis da *CO*, os laços da *CD* estão apresentadas em 4.16(b) e uma das formas da *CM* em que a parte inferior da estrutura é formado por anéis circulares e a superior é formada por laços desordenados é mostrada 4.16(c).

Calculando a fração de empacotamento média obtemos valores bem distintos para cada configuração, podendo usá-los para rotulá-las. Calculamos que $p = 0,16 \pm 0,06$ para *CO*, $p = 0,07 \pm 0,03$ para *CD* e $p = 0,12 \pm 0,03$ para *CM*. A frequência de ocorrência de cada uma está representada na Figura 4.17.

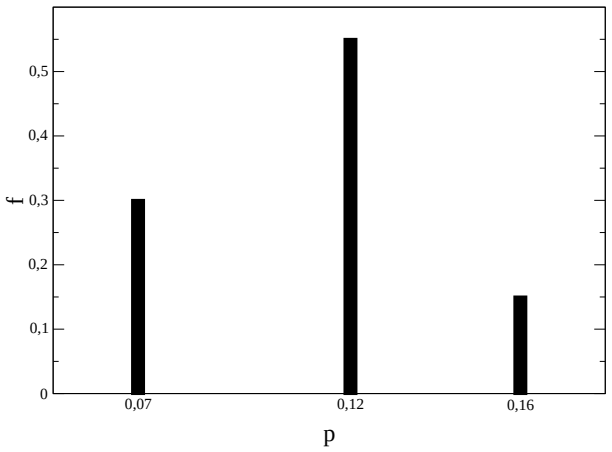


Figura 4.17 Frequência em que apareceram as configurações (*CD, CM e CO*)em nossos experimentos em função da fração de empacotamento média (0,07; 0,12 e 0,16, respectivamente).

Configuração ordenada durante a injeção, o arame se acomoda na forma de anéis que vão se acumulando de baixo para cima (no final, o arame no topo da cavidade foi

o primeiro a ser formado) (ver Figura 4.18). Dessa forma o arame vai ocupando a área da parede interna da cavidade. Completando todo o espaço da parede o arame começa a fazer laços dentro da estrutura já formada, porém essa transição é bastante instável e a maioria dos experimentos acaba caindo na *CM*, sendo que apenas cerca de 15% dos resultados apresentam esta configuração (Figura 4.16).

Figura 4.18 Resultado de experimento originando em configuação ordenada.

Numa analogia termodinâmica, este tipo de configuração possui uma energia interna elástica (E) não muito grande, mas a entropia (S) é baixa, resultando numa energia livre efetiva $E - TS$ que não é muito reduzida.

Nesses experimentos devemos ter cuidado ao analisar o resultado pois não foi atingido o limite de *empacotamento rígido* em nenhum dos resultados obtidos. Já feita esta ressalva, vamos observar como o comprimento inserido se comporta em relação aos parâmetros da cavidade.

Primeiro examinaremos a dependência de L em função do volume da cavidade (pois o volume foi o nosso parâmetro inicial de escolha das cavidades) onde obtemos que os dois se relacionam através da relação $L \sim V^{0,8\pm0,2}$ (Figura 4.19).

Uma cavidade precisa de pelo menos dois parâmetros para estar bem definida, não apenas o volume ou as dimensões, se não soubermos a geometria dela a princípio. Nesse sentido escolhemos o par [V,ν] para definir nossa cavidade, onde $\nu = R/H$ é a relação de aspecto da cavidade. Sabemos que o tamanho L está relacionado com o volume da cavidade através da fração p. Observamos abaixo a região no espaço $p\ vs.\ \nu$ e $p\ vs.\ V$ onde ocorre a CO (Figura 4.20).

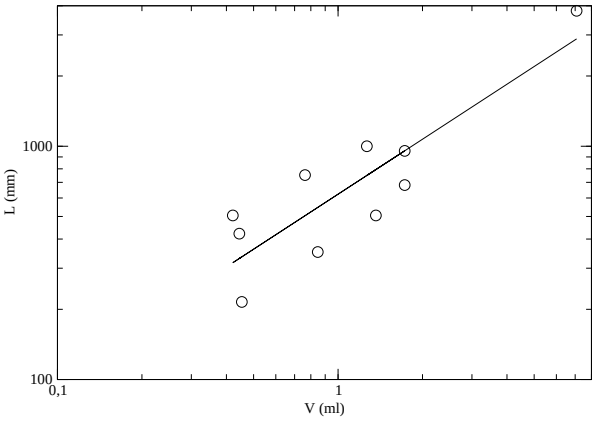
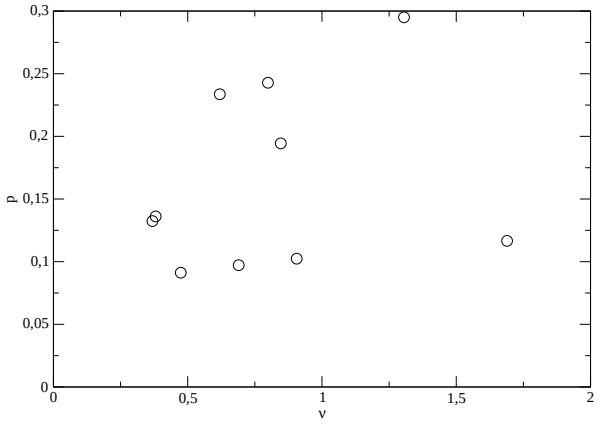
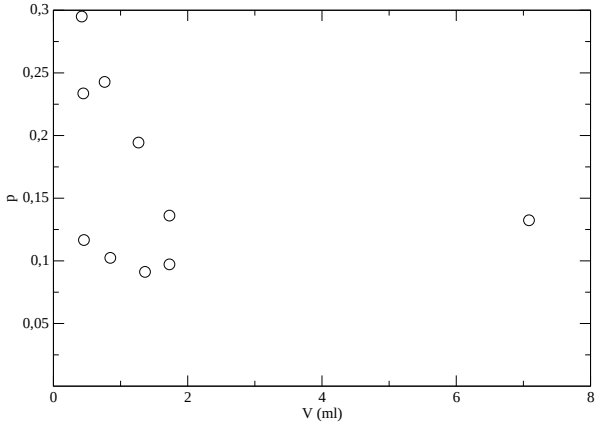


Figura 4.19 L vs. V para configuração ordenada. Da regressão obtemos $L = 623 \cdot V^{0,8\pm0,2}$, com L em mm e V em ml. O coeficiente de correlação é superior a 0,87.



(a)



(b)

Figura 4.20 *CO* apresenta as mais altas frações de empacotamento mas costuma ocorrer em pequenas cavidades.

De um lado vemos que esta configuração apresenta as mais altas frações de empacotamento ($p \gtrsim 0,1$) mostrando ser a que melhor aproveita o espaço das cavidades, porém está praticamente restrita as menores cavidades ($V < 2$ e $0,5 \lesssim \nu \lesssim 1$).

Configuração desordenada Observamos que, quando um dos experimentos começava a produzir laços de tamanhos diversos espalhados pelo volume da cavidade, a tentativa de manter laços circulares pelo perímetro da cavidade, dado que a energia elástica é menor para laços de raio maior, era frustada pela ocupação irregular do volume acessível (Figura 4.21). Em determinadas regiões, principalmente próximo ao canal de injeção, a tensão é muito alta e observa-se estruturas em forma de oito se aglomerando perpendicularmente ao canal de injeção, assim como em [10].

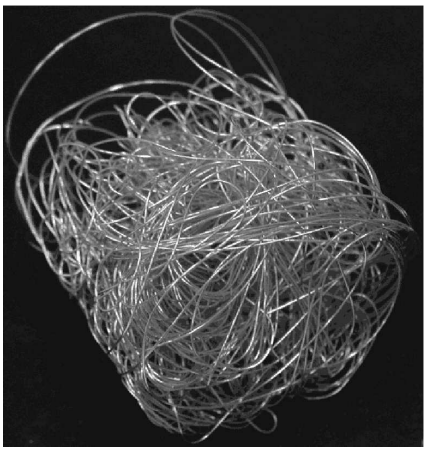


Figura 4.21 Uma das amostras apresentando *CD*. Aparentemente os laços se distribuem mais homogeneamente no espaço do que nas outras configurações. Isso faz com que a interação (espalhamento) arame-arame cresça e a fração de empacotamento diminua.

Neste caso a energia interna elástica (E) também não é grande, mas a entropia é alta resultando em uma energia livre efetiva $E - TS$ muito baixa, responsável pela estabilidade desse tipo de morfologia.

Na Figura 4.22 obtemos a relação entre o comprimento injetado dentro da cavidade e o volume da última. De forma bastante peculiar L escala com V com o mesmo expoente encontrado na *CO*, dentro da margem de erro, mesmo sendo as duas configurações muito distintas.

Inicialmente imaginamos que esse tipo de configuração ocorreria principalmente para cavidades com raios grandes, pois, logo no começo, a extremidade do arame

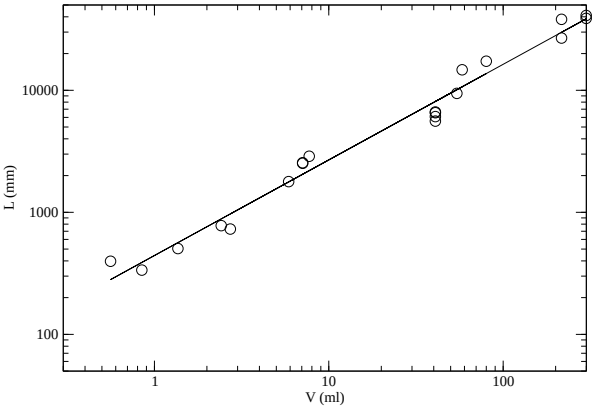
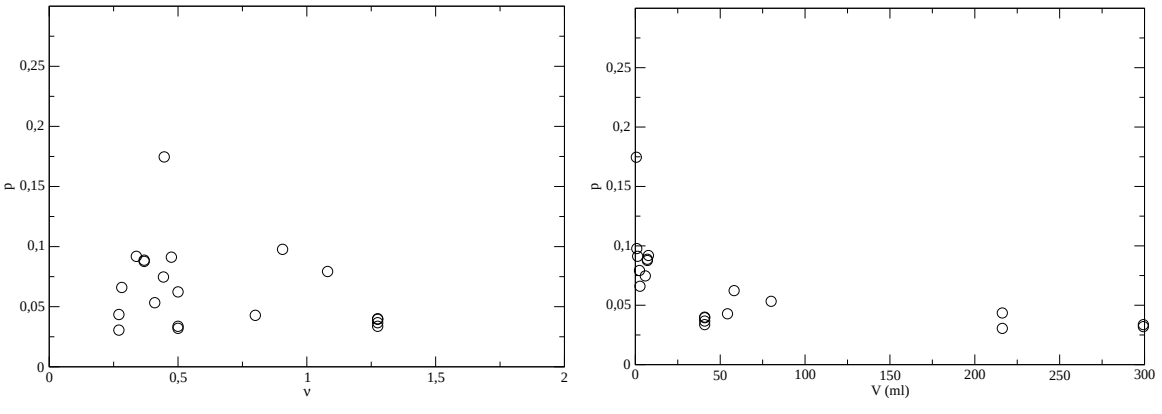


Figura 4.22 Relação entre L e V encontrada na configuração desordenada. No gráfico, a linha contínua é dada pela expressão $L \sim 443 \cdot V^{0,78\pm0,03}$ com cc superior a 0,98. Nota-se que a qualidade do ajuste melhora significativamente em relação à Figura 4.19

dentro da cavidade possui um espaço maior para percorrer impedindo a acomodação rápida dos laços, característica das cavidades menores que forçam o arame a se ajustar em uma das configurações logo no começo. Observamos, contudo, que CD ocorre em quase todas as cavidades utilizadas.

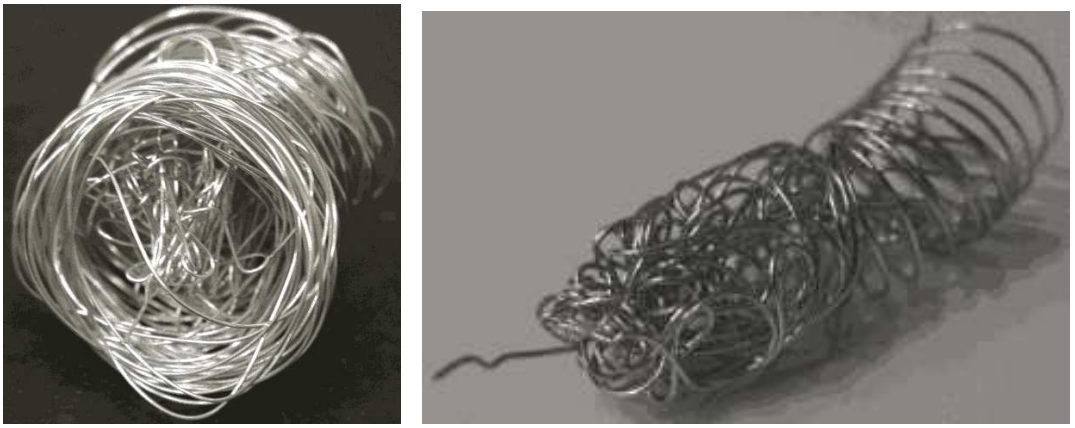
Em 4.23 apresentamos a distribuição espacial da *CD*. Vemos que neste tipo de configuração, apesar de ocupar o espaço da cavidade mais uniformemente, a ocupação é menor optimizada e as frações de empacotamento são baixas ($p \lesssim 0,1$) mas sua ocorrência aparenta não ser dependente da cavidade, estando distribuída por quase toda as usadas.



(a) (b)

Figura 4.23 A *CD* é caracterizada pelas baixas frações de empacotamento.

Configuração mista Este tipo de morfologia é também observada e tem características



(a) (b)

Figura 4.24 Resultado de experimento originando em configurações mistas.

semelhantes às duas já citadas. Na Figura 4.24 temos dois exemplos de *CM* formados por dois diferentes processos porém é possível notar que as duas partes constituintes da estrutura ocupam espaços isolados. Em 4.24(a) a parte ordenada da figura está isolada na área externa e não há laços circulares dentro da amostra, região ocupada apenas por laços desordenados, na nomenclatura que estamos usando; enquanto que em 4.24(b) os anéis se situam na parte posterior da estrutura e a região mais próxima do canal de injeção é ocupada por laços desordenados. Estas duas diferentes apresentações da *CM* são diferenciadas durante sua formação.

Na primeira os anéis começam a se alojar na cavidade de forma semelhante a que ocorre na *CO*, mas nem sempre ocupam toda a altura da cavidade (enquanto que na *CO* a parede interna da cavidade é preenchida por anéis externos antes de ocupar a região mais interna) em determinado momento a estrutura começa a ocupar a região interna de forma desordenada. Na segunda os anéis começam a se alojar um sobre o outro (o primeiro laço a ser formado se localiza no extremo da amostra), podendo ocupar a região mais interna também com anéis. Esses anéis começam a se inclinar, a estrutura se desestabiliza e começa o padrão desordenado.

Observando a Figura 4.17 temos que esta é a mais frequente. Aparentemente a *CO* é a mais instável das configurações, enquanto que a estrutura desordenada é privilegiada, ou seja, o esforço de minimizar a energia elástica formando anéis de raios maiores não compensa e sempre que um experimento entra na forma desordenada

não muda. Devido à alta frequência de ocorrência da CM (> 50) acreditamos que este tipo de configuração minimiza mais eficientemente a energia livre $E - TS$.

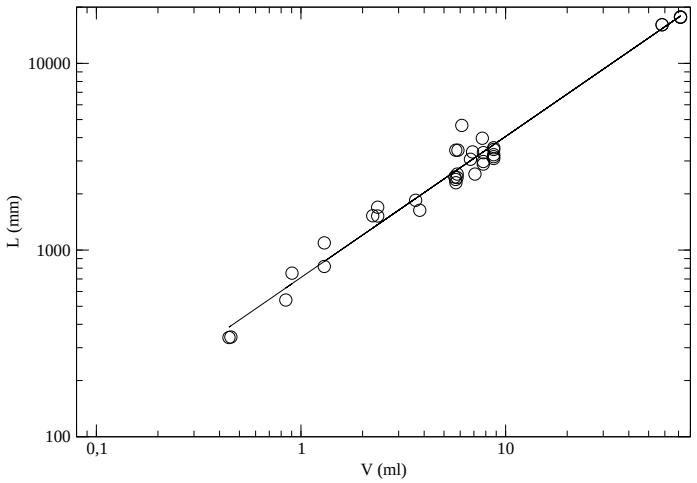
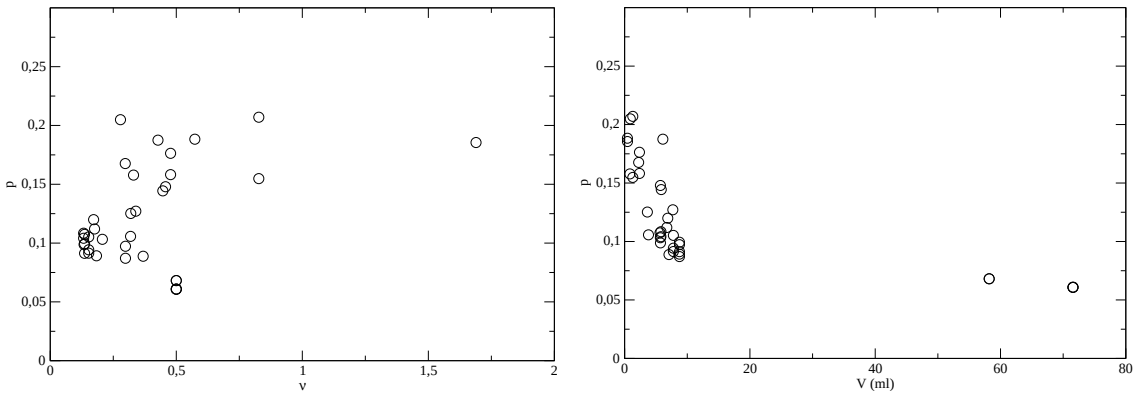


Figura 4.25 Para a configuração mista observa-se que a relação que melhor se ajusta entre o comprimento e o volume é $L = 713 \cdot V^{0,76 \pm 0,02}$ com cc superior a 0,98. Nota-se que a qualidade do ajuste é comparável ao da Figura 4.22.

Na Figura 4.25 apresentamos o mesmo comportamento mostrado nas anteriores para a relação entre L e V. Observe que todas as três configurações apresentam o mesmo expoente, sugerindo um comportamento universal. Por último mostramos os resultados obtidos da configuração mista no espaço $p\ vs.\ \nu$ e $p\ vs.\ V$ na Figura 4.26. Apesar de ter uma distribuição maior em relação à fração de empacotamento vemos que está mais densamente concentrada em torno da região $p \simeq 0,1$ e, como a CO, está mais concentrada nas menores cavidades com $0,01 \lesssim \nu \lesssim 0,5$ e $5 \lesssim V \lesssim 10$.



(a) (b)

Figura 4.26 A CM ocupa regiões pertencentes as duas configurações anteriores.

Como o expoente obtido nas três configurações para a relação entre L e V é o mesmo, escrevendo $L = CV^x$ obtemos o valor $x = 0,78 \pm 0,02$, resultado mostrado na Figura 4.27.

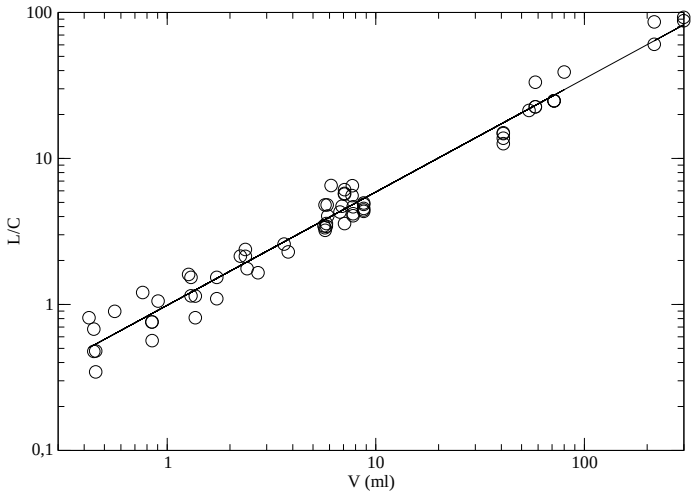


Figura 4.27 Obtemos a expressão $L = 0,99 \cdot V^{0,78 \pm 0,02}$ para o comportamento geral dentro de cavidades cilíndricas com cc acima de 0,98.

Nas Figuras 4.20, 4.23 e 4.26 apresentamos a distribuição espacial das três configurações. É perceptível que *CO* e *CD* ocupam regiões diferentes em termos da fração de empacotamento, separadas uma da outra em $p = 0,1$ sendo esta uma região de transição, onde devemos lembrar que a transição *ordenado* $\rightarrow$ *desordenado* é unidirecional e irreversível. Podemos dizer que a região de transição é caracterizada pela presença das duas morfologias, representada pela *CM* (já que sua densidade é maior aí).

Numa comparação com o empacotamento viral, temos que as frações de empacotamento altas para *CO*, em comparação com as outras configurações obtidas, são coerentes com os modelos de empacotamento de DNA em cápsulas virais na forma de anéis concêntricos.

Por fim, gostaríamos de notar que, curiosamente, o resultado geral $L \sim V^{0,78}$ (Figura 4.27), com $V \sim R^2H$, equivale a (4.4) se pudermos usar $< R^2H > \sim X^3$, em média. Neste caso $L \sim (X^3)^{0,78} = X^{2,34 \pm 0,06}$; ou seja os expoentes (2, 41 em (4.4) e 2, 34 na Figura 4.27) variam apenas em 0, 07 ou, relativamente, em 2,9%. Assim, o processo de amassamento manual parece simular ou realizar uma média sobre simetrias cilíndricas de relação de aspecto diversas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Apesar de estar no cotidiano da vida na Terra desde sempre, estruturas amassadas só começaram a ser estudadas no final da década de 80. Há diversos problemas no estudo de sistemas amassados que podem ser relacionados com o estudo de deformações de corpos rígidos e com a teoria da elasticidade. Apesar disso, pode-se encontrar a emergência de leis de escala bastante simples que governam a geometria e outras propriedades robustas de estruturas amassadas.

Começamos esta dissertação apresentando as principais idéias envolvidas neste trabalho mostrando brevemente no Capítulo 1 as idéias de leis de escala, amassamento, fractais e propriedades mecânicas.

Parte do nosso trabalho deriva de uma estrutura originada do leite, um sistema bastante complexo com indícios de sua presença no planeta há pelo menos 125 milhões de anos [23]. No Capítulo 2 damos diversas informações sobre a composição química e as propriedades físicas do leite. No Capítulo 3 estudamos propriedades geométricas da nata (Figura 5.2), uma membrana formada pela coalescência dos glóbulos de gordura presentes no leite, quando submetida ao empacotamento devido ao próprio peso, usando amostras moldadas de forma cilíndrica. Através de cortes transversais feitos nessas amostras identificamos uma *dimensão fractal efetiva D'* usando o método da *contagem de caixas* [22]. Fazendo primeiro o procedimento manual encontramos $D' = 1,86 \pm 0,02$ e usando o FracLac obtivemos $D' = 1,76 \pm 0,01$. Fazendo a extensão para o sistema tridimensional obtemos uma dimensão efetiva $D = 2,86$ e $D = 2,76$. Os resultados são próximos à dimensão encontrada através da relação massa-comprimento [7].

Também encontramos a *fração de empacotamento* das amostras secas de nata para os mesmos cortes transversais, usando dois métodos: através da conjectura de que a fração de empacotamento seria proporcional a relação entre a massa da área delimitada pelo contorno externo de sua projeção (no caso usamos uma impressão) e a massa da mesma

Figura 5.1 Membrana de nata.

área, retirados os espaços vazios, obtivemos $p = 0,75 \pm 0,09$; por outro lado o FracLac delimitou o polígono com menos lados que circunscreve a imagem, contando seus pixels e os pixels dentro deste polígono que representam a imagem, a razão entre os dois nos dá $0,74 \pm 0,06$, em boa concordância com o primeiro método.

Por último fizemos uma busca por uma estrutura fractal que tivesse características (D, p, ξ etc.) semelhantes às encontradas para nossas amostras. Testando algumas adaptações do tapete de Sierpinski obtivemos que aquele formado por hexágonos (Figura 5.2) apresenta, na quarta geração, valores muito bons para D e p além de apresentar um comprimento de corte ξ que pode ser comparado a espessura da membrana de nata.

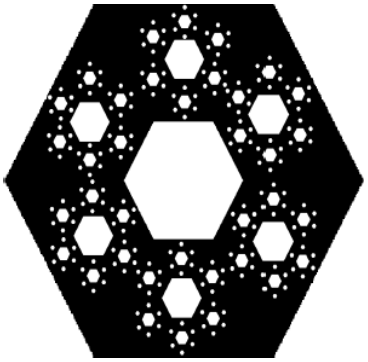


Figura 5.2 Tapete hexagonal como modelo para membrana empacotada de nata.

Um esforço não muito bem sucedido foi feito no sentido de se estudar as respostas das amostras quando submetidas a compressões, observando as relações entre a deformação vertical e a variação no diâmetro equatorial. Tentamos obter a elasticidade inicial da amostra seca fazendo ensaios de re-hidratação e comparando as respostas obtidas ao mesmo procedimento. Comparando com o empacotamento de superfícies metálicas amassadas, tentamos usar uma adaptação do modelo de blobs, bom neste último caso, para

nossas amostras. Por último estudamos como ocorria a perda de água nas amostras de nata.

Na segunda parte desta Dissertação, inspirados em experimentos de empacotamento de arames em três dimensões e no empacotamento de DNA viral, realizamos experimentos com arames amassados a mão e também injetados em cápsulas cilíndricas (Capítulo 4). Usamos fios feitos de arame galvanizado, menos plásticos que os comumente utilizados. No primeiro caso obtivemos para a relação massa-tamanho o expoente $D = 2,41 \pm 0,06$, um resultado um pouco distante dos obtidos em experimentos anteriores [8] e [2], embora explicado por um argumento simples de campo médio. O empacotamento é então comparado com dados do empacotamento viral [15].

Usando cavidades cilíndricas de formas e volumes diversos realizamos um segundo tipo de empacotamento do arame obtendo duas morfologias diferentes, uma em que os arames se organizam na área da parede interna da cavidade formando anéis circulares, que chamamos configuração ordenada (CO); outra em que o arame forma laços que não seguem nenhum padrão: configuração desordenada (CD) e uma terceira em que é observado os dois tipos de comportamento: configuração mista (CM). Obtivemos que em todos os casos o comprimento L do arame segue um comportamento independente da geometria da cavidade através da expressão $L \sim V^{0,78\pm0,02}$, resultado que deve ser comparado com experimentos feitos em outras geometrias, e que aparenta ter uma explicação simples. Uma discussão qualitativa sobre a origem física e a distribuição relativa dessas três morfologias foi também apresentada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Benjamin Crowell. Lectures on physics. http://www.vias.org/physics/.

[2] Marcelo A. F. Gomes; Valdemiro P. Brito e Maycon S. Araújo. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**(2): 13–25, 2008.

[3] T. Tallinen; J. A. Åström e J. Timonen. *Nature Materials*, **8**: 25–29, 2009.

[4] www.poliuretanos.com.br/Cap8/812mecanicas.htm.

[5] Paulo Jorge Baeta Mendes. Notas de aula da disciplina física aplicada, 2006/7.

[6] Douglas Goff. University of guelph. www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/chem.html.

[7] M A F Gomes *et al. J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**: 3665 3669, 2007.

[8] J. A. Aguiar; M. A. F. Gomes e A. S. Neto. *J. Phys. A*, **24** L109, 1991.

[9] N. Stoop; F. K. Wittel e H. J. Herrmann. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 2008.

[10] N. Stoop; J. Naja; F. K. Wittel; M. Habibi e H. J. Herrmann. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 2011.

[11] Lindsay W. Black; William W. Newcomb; John W. Boring e Jay C. Brown. Ion etching of bacteriophage t4: Support for a spiral-fold model of packaged dna. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **82**, 1985.

[12] K. E. Richards; R. C. Williams e R. Calendar. *J. Mol. Biol.*, **78**, 1973.

[13] W. C.; J. King; S. C. Harrison e F. A. Eiserling Earnshaw. The structural organization of dna packaged within the heads of t4 wild-type, isometric and giant bacteriophages. *Cell*, **14**, 1978.

[14] Jean Lepault; Jacques Dubochet; Werner Baschong e Edouard Kellenbergerl. Organization of double-stranded dna in bacteriophages: a study by cryo-electron microscopy of vitrified samples. *The EMBO journal*, **6**(5), 1987.

[15] Prashant K. Purohit; Mandar M. Inamdar; Paul D. Grayson; Todd M. Squires; Jané Kondev e Rob Phillips. Forces during bacteriophage dna packaging and ejection. *Biophysical Journal*, **88**: 851–866, 2005.

[16] Thiago de Araujo Sobral Silva. Propriedades físicas do empacotamento de fio polimérico em cavidades quase bidimensionais. Dissertação de mestrado, 2010. Universidade Federal de Pernambuco.

[17] Benoît B. Mandelbrot. *The fractal geometry of Nature*. W. H. Freeman and Company, 1977.

[18] Iram Gleria; Raul Matsushita e Sergio da Silva. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **26**(2): 99–108, 2004.

[19] M. A. F. Gomes. *J. Phys. A*, **20** L283, 1987.

[20] M. A. F. Gomes et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**:1217–1221, 1989.

[21] Jean Baptiste Perrin. *Les Atomes*. Flammarion, 1991.

[22] Jens Feder. *Fractals*. Plenum, 1988.

[23] Ji Q; Luo Z.; Yuan C.; Wible J. R.; Zhang J. P. e Georgi J. A. The earliest known eutherian mammal. *Nature*, **416**, 2002.

[24] Anil K. Gupta. Origin of agriculture and domestication of plants and animals linked to early holocene climate amelioration. *Current Science*, **87**(1), 2004.

[25] Balankin *et al. Phys. Rev. E*, **81**, 2010.

[26] A. Karperien. Fraclac for imagej, version 2.5, 1999-2007. http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/fraclac/FLHelp/Introduction.htm.

[27] W. S. Rasband. Imagej, 1997-2011. http://imagej.nih.gov/ij/.

[28] Kleber Lanigra Guimarães. *Singularidades associadas ao mecanismo de estabilização eletroestérico e seus efeitos sobre o comportamento reológico de suspensões concentradas*. PhD thesis, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

[29] Departamento de Engenharia Civil Unesp. Efeito da distribuição granulométrica sobre o empacotamento de partículas.

[30] Lima F F e Oliveira V M Gomes M A F. *Phil. Mag. Lett.*, **64**:361, 1991.

[31] R.F. Albuquerque e M.A.F. Gomes. Stress relaxation in crumpled surfaces. *Physica A*, **310**, 2002.

[32] M A F Gomes e V P Brito. Em conclusão, 2011.

[33] C. C. Donato e M. A. F. Gomes. *Phys. Rev. E*, **75**, 2007.

[34] Ralf Dahn. Discovering dna: Friedrich miescher and the early years of nucleic acid research. *Huma Genet*, **122**, 2008.

[35] Roger W. Hendrix. Bacteriophage dna packaging: Rna gears in a dna transport machine. *Cell*, **94**, 1998.

[36] I. J.; D. A. Goldstein e M. A. Lauffer Bendet. Evidence for internal organization of nucleic acid in t2 bacteriophage. *Nature*, **187**, 1960.

[37] Nicholas V. Hud. Double-stranded dna organization in bacteriophage heads: An alternative toroid-based model. *Biophysical Journal*, **69**, 1995.

[38] S. C. Earnshaw, W. C. e Harrison. Dna arrangement in isometric phage heads. *Nature*, **268**, 1977.

[39] Jaclyn C. LaMarque; Thuc vy L. Le e Stephen C. Harvey. Packaging double-helical dna into viral capsids. *Biopolymers*, **73**, 2004.

[40] T. S. Baker; N. H. Olson e S. D. Fuller. Adding the third dimension to virus life cycles: Three-dimensional reconstruction of icosahedral viruses from cryo-electron micrographs. *MICROBIOLOGY AND MOLECULAR BIOLOGY REVIEWS*, **63**(4): 862–922, 1999.

[41] C. C. Donato; M. A. F. Gomes e R. E. de Souza. Crumpled wires in two dimensions. *Phys. Rev. E (R)*, **66**, 2002.

[42] C. C. Donato; M. A. F. Gomes e R. E. de Souza. Scaling properties in the packing of crumpled wires. *Phys. Rev. E*, **67**, 2003.