

CÉSAR MELO DA ROCHA

**EVOLUÇÃO DE BOLHAS DE AR EM MISTURAS DE GLICEROL/ÁGUA PELO
AMADURECIMENTO DE OSTWALD**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

R672e
2018

Rocha, César Melo da, 1991-
Evolução de bolhas de ar em misturas de glicerol/água pelo
amadurecimento de Ostwald / César Melo da Rocha. – Viçosa,
MG, 2018.
ix, 85 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Álvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 63-67.

1. Ostwald, Amadurecimento de. 2. Bolhas (Física).
3. Crescimento dos cristais. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física
Aplicada. II. Título.

CDD 22. ed. 548.5

CÉSAR MELO DA ROCHA

**EVOLUÇÃO DE BOLHAS DE AR EM MISTURAS DE GLICEROL/ÁGUA PELO
AMADURECIMENTO DE OSTWALD**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Física, para
obtenção do título de *Magister
Scientiae*.

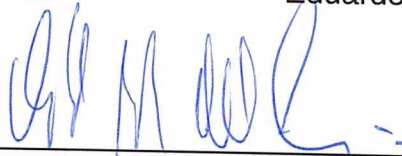
APROVADA: 16 de abril de 2018.



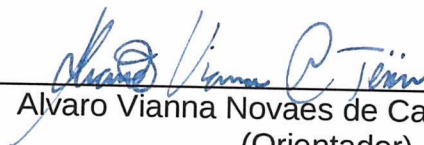
Eduardo Basílio de Oliveira



Eduardo Nery Duarte de Araújo



Oswaldo Monteiro Del Cima
(Coorientador)



Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira
(Orientador)

Dedico esse trabalho a estudantes de graduação e pós-graduação que convivem ou conviveram com depressão, essa doença terrível.

Agradecimentos

A vida pode parecer, muitas vezes, complicada, bastante desafiadora e por vezes passamos por momentos de dificuldades. Por isso, é fundamental agradecer quem nos dá apoio e ajuda a tornar a caminhada menos complicada.

Agradeço primeiramente ao Mestre e amigo Jesus que esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis. À minha mãe Dulce Melo que me incentivou, me deu exemplos de luta e perseverança e me apoiou desde sempre. À minha irmã Alice Melo por acreditar em mim e me dar todo apoio que precisei desde a graduação. À família Rocha, por todo o carinho e afeição, em especial ao meu tio Renato que dá má nota de vez em quando, mas me dá muita moral e agradeço ainda à família Melo. Agradeço ao meu co-orientador Oswaldo Del Cima pelo bom humor, por ser o idealizador inicial do projeto e por todo apoio que tem me dado desde a graduação. Agradeço ao meu orientador Alvaro Vianna por ser uma pessoa dedicada e aut centrada que, apesar das divergências e das inúmeras situações desaprazíveis, teve paciência comigo, me apoiou e com quem eu tive a oportunidade de aprender muitas coisas, inclusive conhecimento acadêmico. Deixo aqui também, um “muito obrigado” à todos os professores que já tive, em especial ao professor João Paulo, que foi quem mais me incentivou a cursar Física. Aos velhos amigos: Gabriel (Textura), Anderson (Tiuande), Arthur (Monstrim), Alain, Marina e tantos outros que estiveram ao meu lado em momentos difíceis. Aos amigos da Física que sabem o que é fazer uma pós na UFV: Renan, Bacon, Zé Roberto, Luana, Cacilhas, Faelzin, Carol, Rosi, Melão, Victória, Gabriel, Bruno, Demorêy, Oscar, Ananias, Teônias, Leandro, Carlos, Silvestre, Milton, Diego, Hamilton, Eduardo, Leonam, Popoulos e Lucas (Petêco). Muito obrigadoR. Aos amigos Enzo Gorlomi, Antonio Margheriti, Domenic DeCoco: “...Gratzy”. À TV Quase e aos maiores nomes do transporte alternativo do país: Rogerinho do Ingá, Maurílio dos Anjos, Julinho da Van e Renan, obrigado por me fazerem chorar de rir. Vocês são SHOW (falo com tranquilidade). Agradeço ainda a toda equipe do Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos (LMFFC) do DPF. Aos amigos da república “Vovô é F*da”, Davidson e Renato. Em especial ao Davidson Viana que me ajudou muito com a motivação e nas disciplinas do mestrado. Ao Rafael Cacilhas, com quem divido apartamento, que me ensina como ver a vida de forma mais simples e ri de todas as minhas

piadas. Aos amigos da família Jiu-Jitsu UFV (migué) e aos amigos da WR, que me ensinam a “quedar” as dificuldades e “passar o carro” nos problemas da vida. Quero agradecer também aos amigos e amigas do movimento espírita de Viçosa e Ipatinga, em especial aos amigos do EMEI. Aos irmãos da Ordem Damolay, em especial aos amigos do Capítulo Esperança da Acácia Viçosense. Quero agradecer a todos os amigos e amigas que não foram citados porém, por todos os bons momentos que compartilhamos, jamais serão esquecidos. Coé Larissa, achou que eu não ia lembrar, né? Valeu por tudo aí. Quero agradecer a todos que através da música me deram motivação nesse último período e foram trilha sonora para todo o tempo em que eu escrevi e editei esse trabalho: Thaíde & Dj Hum, Racionais MC’s, RZO, Sabotage (esteja em paz), MV Bill, 509-E, Dexter, G.O.G, salve grandes mestres do rap nacional! Deixo um agradecimento especial à Divisão Psicossocial da UFV, cujo atendimento psicológico e psiquiátrico foram de fundamental importância para mim e muitos outros mestrandos e doutorandos da UFV. Pelos trabalhos de popularização e disseminação de conteúdo educacional, agradeço também ao Jimmy Wales, ao Larry Sanger, fundadores da Wikipédia, e à Alexandra Elbakyan criadora do Sci-Hub, plataformas sem as quais esse trabalho não seria o mesmo. Por fim, agradeço à FAPEMIG, à Capes e ao CNPq pelo financiamento das bolsas que foram *sine qua non* para esse e tantos outros trabalhos.

Gostaria de deixar uma mensagem final aos que conviveram comigo profissionalmente, pessoalmente e ouviram minhas reclamações e piadas horríveis:

“NOS DESCULPAMOS PELO INCOVENIENTE”

(Até Mais, e Obrigado Pelo Peixes - Douglas Adams)

*“[...]eu senti que tinha um peso
injusto nas minhas costas. Mas
pro diabo com isso... É assim que
as coisas são as vezes.”*

Forrest Gump;

Winston Groom

(Editora Aleph, 2016)

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
1.1 O estudo de bolhas em líquido	1
1.1.1 Coalescência	2
1.1.2 Drenagem	3
1.1.3 Difusão de gás no meio líquido e equilíbrio líquido-gás	4
1.2 O amadurecimento de Ostwald	5
2 Revisão Bibliográfica: Amadurecimento de Ostwald	8
2.1 Estatística de Crescimento	9
2.2 Teoria LSW	10
2.3 Teorias pós-LSW	13
2.3.1 Teoria de campo médio	13
2.3.2 Teoria para valores altos de ϕ e tempos curtos	15
2.4 Experimentos com medidas para amadurecimento de Ostwald	17
2.4.1 Materiais complexos e partículas metálicas	17
2.4.2 Material biológico	18
2.4.3 Bolhas de gás	19
3 Objetivos	22
4 Materiais e métodos	23
4.1 Preparação e caracterização da solução	23
4.1.1 Viscosidade	24
4.1.2 Tensão interfacial	25
4.1.3 Densidade	26
4.2 Montagem e programação do experimento	27

4.2.1	Produção de bolhas	27
4.2.2	Câmara de confinamento e captura de imagens	27
4.2.3	Mesa de deslocamento	29
4.2.4	Experimentos com fluxo da fase contínua	30
4.3	Controle de Temperatura	32
4.4	Processamento de imagens e obtenção de dados	33
4.4.1	Método computacional para análise estatística	34
4.5	Reprodutibilidade do método	35
5	Resultados e discussão	37
5.1	Evolução de bolhas de gás em confinamento	37
5.1.1	Evolução temporal de \bar{R} , N e ϕ	39
5.1.2	Distribuição de tamanhos	44
5.2	Evolução de bolhas de gás submetidas à um fluxo constante	51
5.3	Evolução de bolhas de gás em confinamento com adição de surfactante	55
6	Conclusões e perspectivas	60
6.1	Conclusões	60
6.2	Perspectivas	62
	Referências Bibliográficas	67
A	Artigo publicado nos proceedings da Conferência Internacional - ICUE 2017	68
B	Obtenção das leis de crescimento para o amadurecimento de Ostwald	81
B.1	Solução da equação de Laplace com as condições de contorno da teoria LSW	81
B.2	Taxa de crescimento do raio de uma partícula pelo amadurecimento de Ostwald	82
B.3	Taxa de crescimento para a teoria de campos médios (Yao - 1993)	83
C	Algumas propriedades físico-químicas da glicerina	84
C.1	Tabela com propriedades físico-químicas do glicerol	84
C.2	Estrutura química do glicerol	85
C.3	Tabela de dados para o cálculo da densidade	85
C.4	Tabela usada no método de interpolação para o cálculo da tensão interfacial.	85

Resumo

ROCHA, César Melo da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2018. **Evolução de bolhas de ar em misturas de glicerol/água pelo amadurecimento de Ostwald.** Orientador: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Coorientadores: Oswaldo Monteiro Del Cima e Hallan Souza e Silva.

O amadurecimento de Ostwald é um processo de crescimento controlado por difusão onde partículas maiores crescem em detrimento da diminuição, e eventualmente do desaparecimento, de partículas menores. Nesse processo ocorre o aumento do raio médio e a diminuição do número total de partículas. A descrição teórica desse fenômeno é dada pela teoria LSW, que descreve o crescimento de partículas em soluções sólidas supersaturadas. Há um grande número de trabalhos teóricos e experimentais sobre o amadurecimento de Ostwald, todavia existe uma carência de trabalhos experimentais com bolhas de gás em escala macroscópica (10-100 μm). Com isso, fica evidente a necessidade de realizar um estudo experimental preciso da atuação do amadurecimento de Ostwald em bolhas de gás em líquido. Os resultados foram obtidos a partir do processamento de imagens geradas por videomicroscopia óptica. É apresentado os resultados da evolução temporal do raio médio das bolhas $\bar{R}(t)$, do número de bolhas $N(t)$, da fração volumétrica ocupado pelas bolhas $\phi(t)$ e das distribuições de tamanhos $f(R, t)$ para três frentes de experimento com bolhas de gás em um fluido: fluido em repouso, fluido sob fluxo macroscópico e fluido em repouso com adição de surfactante. Confrontando os resultados com as previsões teóricas verificou-se que o raio médio pode, em algumas condições, se comportar de acordo com a lei de crescimento segundo a teoria LSW ($\bar{R} \sim t^{1/3}$), mas que na maioria dos casos a evolução é mais lenta do que o previsto. O número de bolhas $N(t)$ decai mais devagar do que o previsto pela teoria ($N(t) \sim t^{-1}$). Há uma discussão sobre o sistema estar em um regime transiente, migrando para o regime de validade dos modelos teóricos, e sobre a teoria LSW não ser suficiente para descrever um sistema real de bolhas de gás. Todas as etapas foram realizadas no Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos, coordenado pelo professor Alvaro Vianna N. C. Teixeira, utilizando-se dos recursos do mesmo e do Departamento de Física da UFV, como programas apropriado para processamento de imagens, microscópio óptico, câmera integrada ao computador, mesa de deslocamento dentre outros.

Abstract

ROCHA, César Melo da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2018. **Evolution of air bubbles in glycerol/water mixtures by Ostwald ripening.** Adviser: Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira. Co-advisers: Oswaldo Monteiro Del Cima and Hallan Souza e Silva.

Ostwald ripening is a diffusion-controlled growth process where larger particles grow at the expense of the shrinking, and eventual disappearance, of smaller particles. In this process the mean radius increases and the total number of particles decreases. The theoretical description of this phenomenon is given by the LSW theory, which describes the growth of particles in supersaturated solid solutions. There is a large number of theoretical and experimental works about the of Ostwald ripening, however there is a lack of experimental works with gas bubbles on a macroscopic scale (10-100 μm). Thus, it is evident the need to carry out a precise experimental study of the performance of Ostwald ripening of gas bubbles in liquid. The results were obtained by image processing generated by optical videomicroscopy. It is shown the results of the temporal evolution of the average bubble radius $\bar{R}(t)$, the number of bubbles $N(t)$, the volume fraction occupied by the bubbles $\phi(t)$ and the size distributions $f(R, t)$ for three types of experiment with gas bubbles in a fluid: resting fluid, fluid under macroscopic flow and resting fluid with addition of surfactant. Comparing the results with the theoretical predictions, it has been found that the average radius can, under some conditions, behave according to the growth law predicted by the LSW theory ($\bar{R} \sim t^{1/3}$), but that in most cases the evolution is slower than expected. The number of bubbles $N(t)$ decreases more slowly than predicted by the theory ($N(t) \sim t^{-1}$). There is a discussion about the system being in a transient regime, migrating to the validity regime of the theoretical models, and about the LSW theory not being enough to describe a real system of gas bubbles. All steps were carried out in the Microfluidics and Complex Fluids Laboratory, led by professor Alvaro Vianna N.C. Teixeira, using either the resources or those of and the Department of Physics at UFV, as appropriate softwares for image processing, optical microscope, integrated camera to computer, displacement table etc.

Capítulo 1

Introdução

1.1 O estudo de bolhas em líquido

Bolhas, espumas e bolhas de gás em um líquido estão presentes em nossas vidas diárias. A formação, a evolução e o desaparecimento de bolhas são fenômenos que podem ser observados, em bolhas de sabão, espuma da água do mar, ao ferver a água, ao agitar um líquido ou até mesmo em reações químicas com liberação de gases. O fenômeno da formação de bolhas pode ocorrer em diversos sistemas [1] e se dá por uma série de fatores sendo observado ainda em uma situação de descompressão, isto é, a redução da pressão ambiente. Ao abrir uma garrafa de uma bebida gaseificada, o gás carbônico pressurizado no interior do líquido sofre uma redução da pressão resultando na diminuição na solubilidade do CO_2 no líquido. Isso dá origem as bolhas de gás que vemos nesse tipo de bebida [2].

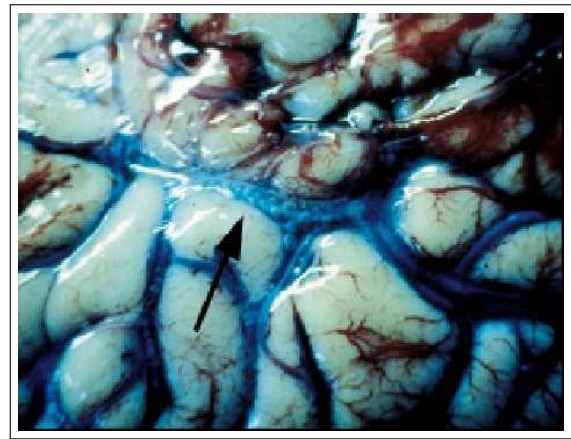
A dinâmica de bolhas tem sido objeto de estudo em diversos campos do conhecimento. Devido às suas propriedades, as bolhas tem uma série de aplicações, como em medicina no uso de bolhas em contraste de ultrassom [3, 4], na produção de bebidas como na micro-oxigenação de vinho [5], no tratamento de ultrassom para a produção de alimentos [6] e até mesmo na detecção de partículas elementares através da câmara de bolhas [7].

Além disso, em atividades em que ocorre o fenômeno da descompressão, como em atividades aeroespaciais e de mergulho, há o risco da doença descompressiva causada pela formação de bolhas no sangue e nos demais tecidos dos envolvidos. Pilotos, mergulhadores e astronautas estão sujeitos a descompressão [8, 9] e isso pode ocasionar a formação e expansão de bolhas de ar, ou outros gases, nos tecidos de seus corpos levando à chamada doença descompressiva [10–12] que por sua vez leva à uma série de lesões no corpo, como mostra a figura 1.1.

Os principais modelos de descompressão em mergulho [13, 14], bem como os trabalhos da evolução temporal de bolhas e o risco de doença descompressiva [15–17], levam em consideração diversos fenômenos como coalescência, difusão entre bolhas e etc, mas não consideram a influência do amadurecimento de Ostwald como agente do crescimento das bolhas. Dessa forma se torna notável que além da importância acadêmica em investigar experimentalmente a atuação do amadurecimento de Ostwald em bolhas de gás há ainda o interesse em verificar experimentalmente esse fenômeno tendo como motivação uma possível aplicação em medicina



(a)



(b)

Figura 1.1: Lesões causadas pela doença descompressiva. Em (a) temos uma lesão ocorrida devido a obstrução de vasos sanguíneos, conhecida como *cutis mamorata* (extraída da referência [11]) e em (b) uma lesão causada pela formação de bolhas no cérebro (extraída da referência [12]).

hiperbárica. Nesse sentido, essa proposta foi apresentada em 2017 na Conferência Internacional de Educação Subaquática (*International Conference on Underwater Education, ICUE 2017*) e o artigo encontra-se publicado nos anais do congresso [18] e está no Apêndice A desse trabalho. Nesse trabalho foi apresentada uma proposta para incluir a influência do amadurecimento de Ostwald no risco de doença descompressiva e a possível implementação desse efeito no modelo de descompressão *Reduced Gradient Bubble Model* (RGBM).

Considerando esses aspectos, fica evidente a importância e relevância de se estudar a dinâmica de bolhas e os fenômenos envolvidos nos processos de formação, crescimento e evolução de bolhas, em que há três mecanismos principais a serem considerados: a coalescência de bolhas vizinhas devido ao contato entre elas, a drenagem do líquido que separa as bolhas e a difusão de gás de uma bolha no meio líquido. Esse último leva ao fenômeno conhecido como amadurecimento de Ostwald, onde bolhas maiores crescem às custas da diminuição, e eventual desaparecimento, de bolhas menores. A seguir descreveremos com um pouco mais de detalhes cada um desses mecanismos.

1.1.1 Coalescência

Quando duas ou mais bolhas colidem entre si formando uma única bolha ocorre a coalescência. Dessa forma, a película de fluido entre as bolhas começa a se estreitar e ao atingir uma espessura crítica há o rompimento dessa película fazendo com que as bolhas passem a compartilhar a mesma superfície [19]. O sistema tende a minimizar a área superficial e então a bolha resultante tende a ser esférica, como mostra a Figura 1.2.

O fenômeno da coalescência, de forma geral, pode ocorrer simultaneamente entre diversas bolhas. Para dar uma estabilidade maior à dispersão de bolhas, muitas vezes é adicionado um surfactante à solução. Surfactante é o nome dado a moléculas de caráter anfílico, isto é, possuem uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica, que atuam diminuindo a tensão interfacial e levam a uma menor instabilidade para as bolhas de gás no fluido. As moléculas de surfactante aderem-se às superfícies das bolhas, com a parte hidrofóbica voltadas para o interior das bolhas

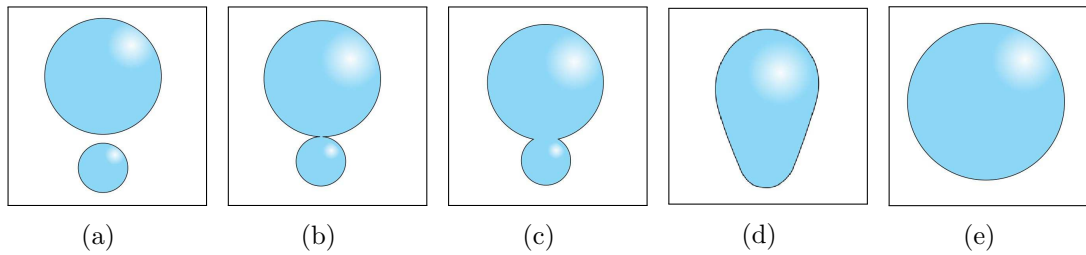


Figura 1.2: Coalescência entre duas bolhas. Em (a) temos a movimentação de uma das bolhas. Em (b), vemos que após a colisão a película fina entre as bolhas se estreita. Em (c) e (d) as bolhas compartilham da mesma área superficial, porém estão em uma situação fora de equilíbrio, devido a tensão interfacial elas tendem a assumir a forma esférica, como em (e).

e a parte hidrofílica para a fase aquosa [20]. Essa configuração reduz a afinidade química entre a superfície de uma bolha e a de outra, dando maior estabilidade no que diz respeito à coalescência.

1.1.2 Drenagem

Uma dispersão de bolhas confinadas em um recipiente está sujeita à gravidade. Desse modo, o líquido que envolve as bolhas sofre o processo conhecido como drenagem gravitacional. Quando isso ocorre, há o estreitamento da película de líquido entre as bolhas aumentando a instabilidade do sistema. Além disso, a drenagem faz com que a porcentagem de líquido na espuma não seja homogênea ao longo do recipiente. Ou seja, haverá regiões em que ela será mais seca (ou seja, com menor porcentagem de líquido) e regiões em que a espuma é mais molhada (isto é, com maior porcentagem de líquido). A Figura 1.3 mostra o efeito da drenagem em uma espuma confinada em um recipiente. É possível perceber que na parte inferior as bolhas estão envoltas por uma quantidade de líquido maior que as bolhas superiores. Além disso podemos perceber a diferença na espessura da película e, ainda, que devido ao estreitamento dessa película, as bolhas na parte superior aumentam de tamanho e ficam tão próximas umas das outras que assumem um formato não-esférico, diferentemente das bolhas que estão mais no fundo do recipiente.

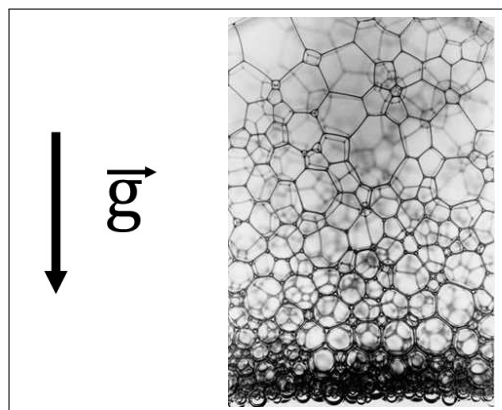


Figura 1.3: Drenagem em espuma molhada contida em um recipiente. Podemos notar a diferença entre a parte superior e inferior do recipiente. Acima a espuma está mais seca e abaixo mais molhada, devido à drenagem (figura extraída da referência [21]).

1.1.3 Difusão de gás no meio líquido e equilíbrio líquido-gás

Considerando uma única bolha de gás em uma solução gás-líquido, em uma condição em que seja razoável desprezar a influência do movimento da bolha em relação ao meio, essa bolha irá crescer ou dissolver dependendo da condição de supersaturação do meio (Ver seção 2.2). Em um meio supersaturado a bolha deve crescer absorvendo gás do meio e em um meio subsaturado a bolha deve dissolver, doando gás ao meio [22]. Devido à difusão, o raio da bolha pode crescer ou diminuir com o tempo. A equação diferencial que descreve o fenômeno da difusão é a primeira Lei de Fick [23, 24]:

$$\vec{J} = -\mathcal{D}\vec{\nabla}C, \quad (1.1)$$

onde \vec{J} é o fluxo de matéria, \mathcal{D} é o coeficiente de difusão entre soluto e solvente e C a concentração do soluto. Desse modo, temos que a direção do fluxo de soluto durante a difusão é contrária ao gradiente de concentração. O modelo de difusão de bolha única descrito por Epstein-Plesset [22] leva essa condição em consideração. No caso analisado, a concentração na borda de uma bolha de raio R é considerada função do raio da bolha. A concentração de gás na borda da bolha depende da pressão do gás no interior da bolha [25], de acordo com a Lei de Henry, que descreve a solubilidade e equilíbrio de gases em líquidos, e que, em condições ideais pode ser descrita como [26]:

$$C = \frac{P}{K}, \quad (1.2)$$

em que C é a concentração na superfície da bolha, K é a constante da lei de Henry e P a pressão parcial do gás em questão. Aliado a isso, a equação de Young-Laplace descreve a diferença de pressão entre dois fluidos devido a uma interface curva. Considerando uma bolha perfeitamente esférica de raio R , cuja tensão interfacial σ é constante ao longo da superfície e desprezando efeitos do arraste viscoso entre as superfícies, podemos escrever a equação de Young-Laplace da seguinte forma [24]:

$$P_i = P_o + \frac{2\sigma}{R}, \quad (1.3)$$

em que P_i é a pressão no interior da bolha e P_o a pressão no líquido externo à bolha.

Considerando então, as equações (1.2) e (1.3) temos que, em um conjunto de bolhas de vários tamanhos, imersas em um fluido, cada bolha de raio R possuirá uma concentração $C(R)$ em sua superfície que podem ou não estar em equilíbrio com o meio. A concentração de gás na borda de uma bolha de raio R é dada pela equação de Gibbs-Thompson [27, 28]:

$$C(R) = C_\infty \exp\left(\frac{\alpha}{R}\right), \quad \text{com } \alpha = \frac{2\sigma v_m}{\mathbb{R}T}, \quad (1.4)$$

onde v_m é o volume molar do gás, \mathbb{R} é a constante dos gases, T a temperatura, σ a tensão interfacial e C_∞ é a concentração de gás numa interface plana, isto é, de raio infinito. É notável portanto, que quanto maior o raio da bolha menor será a concentração em sua borda.

Assim sendo, em um sistema com muitas bolhas de diferentes tamanhos, há bolhas que estão em equilíbrio com o meio e mantem-se estáveis, há bolhas cuja concentração de gás na borda é menor do que a do meio e conseqüentemente vão absorver gás e há bolhas que vão ceder gás ao meio devido à sua concentração. O fenômeno em que bolhas menores perdem gás para

o meio diminuindo seu tamanho e bolhas maiores crescem recebendo gás do meio é chamado amadurecimento de Ostwald¹, um fenômeno de crescimento e decréscimo de partículas em um sistema fora do equilíbrio que não se restringe à evolução de bolhas de gás, mas estende-se a dispersões líquidas e sólidas.

A figura 1.4, adaptada da referência [29], mostra quatro situações que ilustram alguns dos fenômenos aqui mencionados: uma bolha pequena que se dissolve com o tempo; uma bolha que, estando em equilíbrio com o meio, permanece estável; a atuação do amadurecimento de Ostwald entre duas bolhas de tamanhos significativamente diferentes; e a coalescência de duas bolhas.

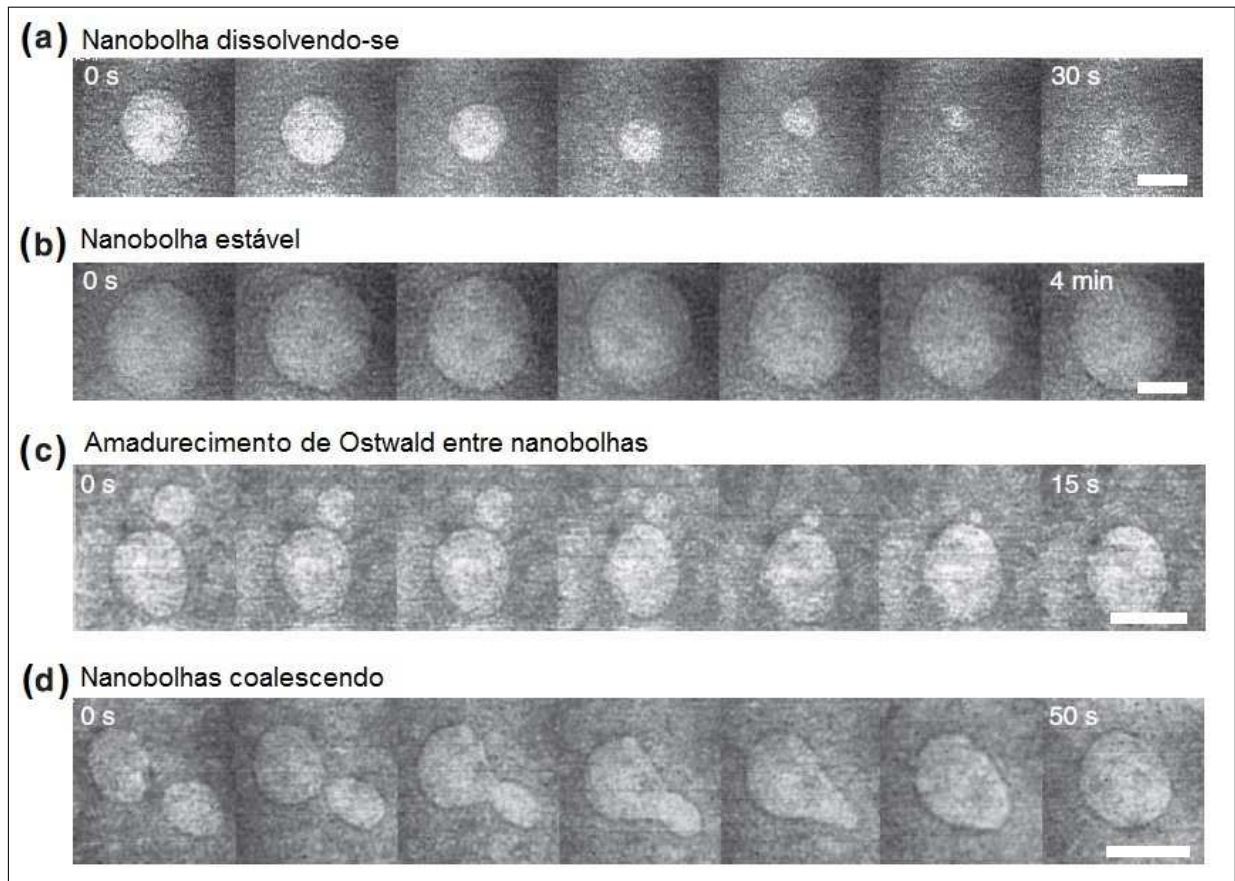


Figura 1.4: Alguns mecanismos que atuam em bolhas de gás em um meio líquido. Em (a) temos uma bolha que se dissolve e desaparece, em (b) uma bolha que permanece estável. Em (a) e (b) as barras de escala corresponde à 5nm. Em (c) vemos a atuação do amadurecimento de Ostwald e em (d) vemos a coalescência de duas bolhas. Em (c) e (d) a barra de escala corresponde a 10nm. Figura adaptada da referência [29].

1.2 O amadurecimento de Ostwald

De maneira geral, fenômenos de crescimento de partículas coloidais a partir da mistura de dois componentes inicialmente em uma fase homogênea, por sofrer alguma perturbação como um resfriamento ou mudança de pressão, levam à condensação do componente minoritário em partículas esféricas (núcleos) [30, 31]. Esse fenômeno é conhecido como nucleação e é seguido

¹Esse fenômeno será tratado com mais detalhes na seção 1.2

pelo crescimento dos núcleos a partir da solução formando os chamados grãos. Ainda que o processo ocorra com líquidos e gases, nesse trabalho será utilizado o nome “grão” para todos os sistemas. A evolução do sistema segue então para a etapa de crescimento competitivo, onde os grãos maiores crescem em detrimento do decrescimento dos grãos menores. Apesar do estado de metaestabilidade do sistema, devido ao fato de que a formação de diversos grãos gera uma área interfacial alta, a mistura não está no estado de mais baixa energia [30]. Isso faz com que o sistema encontre mecanismos para diminuir a área interfacial afim de atingir o equilíbrio termodinâmico. Quando essa redução da área interfacial é dada via transferência de matéria por difusão partindo de grãos de alta curvatura interfacial, que são os grãos de menor raio, para grãos de baixas curvaturas, o processo é chamado de amadurecimento de Ostwald [32]. O mecanismo recebe esse nome em homenagem ao vencedor do Prêmio Nobel de Química [33], Wilhelm Ostwald, que realizou em 1900 o primeiro estudo sistemático sobre a dependência da solubilidade de grãos de HgO com seus raios [30, 34].

Como efeito, um sistema evoluindo sob atuação do amadurecimento de Ostwald tem como características o aumento do tamanho médio das partículas, diminuição do número total de partículas como consequência do desaparecimento das partículas menores e diminuição da área interfacial total do grão de soluto. A figura 1.5 ilustra um sistema evoluindo sob atuação do amadurecimento de Ostwald e apresenta a atuação do amadurecimento de Ostwald em cristais de gelo para dois tempos diferentes retirado do artigo publicado na *Physics Education* em 2003 intitulado “*The physics of ice cream*” [35].

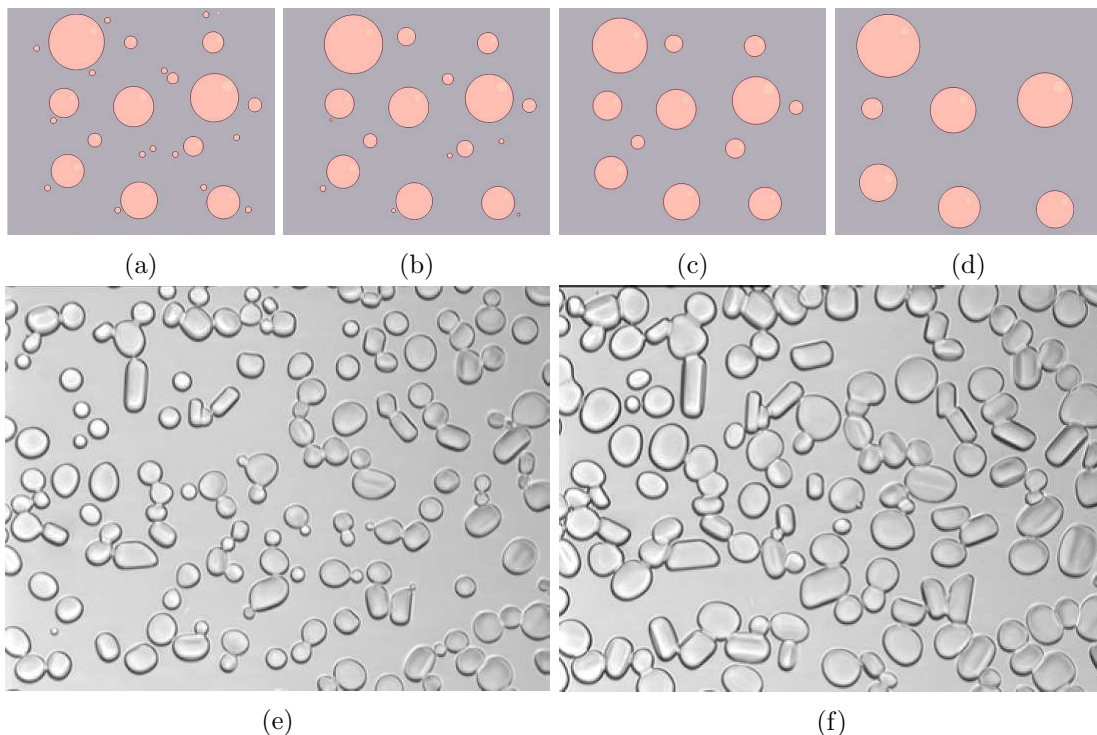


Figura 1.5: (a - d) Ilustração da evolução temporal de partículas esféricas devido ao mecanismo de Ostwald. O sistema evolui de (a) para (d). O número total de partículas cai, ao passo que o raio médio aumenta. (e - f) Cristais de gelo a -10°C . O amadurecimento de Ostwald faz com que os cristais maiores cresçam e os muito menores desapareçam [35].

A descrição matemática de um sistema evoluindo sob atuação do amadurecimento de Ostwald

foi desenvolvida por Lifshitz, Slyozov [36] e Wagner [37] e ficou conhecida como teoria LSW. Como será visto no capítulo 2, devido a essa teoria houve um avanço teórico na descrição desses sistemas e um esforço em realizar simulações e medidas experimentais que caracterizam o amadurecimento de Ostwald em diversos sistemas [29–31, 36–52]. É preciso ressaltar, contudo, que ainda que haja experimentos com espumas secas (aquelas cuja fração volumétrica de gás é maior que a de líquido) [53, 54], há uma impressionante carência, ou inexistência, até onde sabemos, de trabalhos com experimentos envolvendo dispersão de bolhas em líquidos em espumas ditas molhadas (alta fração volumétrica de líquidos). Isso evidencia a importância de realizar experimentos para verificar a atuação do amadurecimento de Ostwald nesses sistemas.

Assim sendo, se torna evidente a necessidade de se avançar nos estudos do amadurecimento de Ostwald, sobretudo estudos experimentais que investigam a atuação desse processo em bolhas de gás em um fluido. Dessa forma, realizar uma investigação experimental precisa, como a que será apresentada nesse trabalho, é de fundamental importância e vem a contribuir com o avanço nas pesquisas nessa área. Como foi apresentado, além do interesse acadêmico, há ainda um interesse prático com possibilidade de aplicação em medicina hiperbárica. Isso ressalta a importância de se realizar medidas com uma metodologia que visa isolar o amadurecimento de Ostwald de demais fenômenos para observar a contribuição desse fenômeno no crescimento de bolhas de gás em fluido. O projeto de pesquisa, bem como o desenvolvimento desse trabalho, foi realizado tendo como foco tal motivação e objetivos.

O presente trabalho foi organizado da seguinte forma: no capítulo 2 será apresentado uma revisão bibliográfica com os principais resultados da teoria LSW e os principais trabalhos teóricos, experimentais e de simulação dos últimos anos. No capítulo 3 serão apresentados os objetivos do trabalho. No capítulo 4, apresentamos os reagentes, as composições das soluções utilizadas, bem como a caracterização dos mesmos para a execução dos experimentos. Além disso, toda a metodologia utilizada nos experimentos, bem como a reprodutibilidade das condições iniciais, é apresentada e discutida. No capítulo 5 serão apresentados os resultados para três frentes de experimento: evolução de bolhas de gás em confinamento, evolução de bolhas de gás submetidas a um fluxo constante e evolução de bolhas de gás em confinamento com adição de surfactante. Há ainda uma discussão sobre os resultados comparando-os com as previsões teóricas e com resultados experimentais de outros sistemas. O trabalho é finalizado com as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros. Por fim, há ainda apêndices com o artigo publicado nos anais da conferência internacional ICUE-2017, cálculos para obtenção das leis de crescimento, algumas propriedades físico-químicas da glicerina e os códigos-fonte dos programas desenvolvidos para a análise de dados.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica: Amadurecimento de Ostwald

A descrição matemática do amadurecimento de Ostwald foi desenvolvida por Lifshitz, Slyozov [36] e Wagner [37] e ficou conhecida como teoria LSW. A teoria descreve a evolução de um sistema de partículas esféricas que possuem tamanhos dados por uma função de distribuição $f(R, t) \cdot dR$, que informa o número de partículas com um dado tamanho em um dado instante de tempo para um conjunto de partículas, sujeitas a uma lei de crescimento dR/dt . A completa caracterização do sistema não se dá somente pela distribuição $f(R)$. Uma descrição completa deve-se atentar para o fato do sistema ser dinâmico e para o fato dessa distribuição evoluir no tempo. Assim, uma caracterização mais completa deve considerar a evolução temporal, aqui apresentada como $f(R, t)$. Estudando a estatística de crescimento obtém-se a evolução da distribuição de tamanhos $f(R, t)$, a evolução temporal do número total de partículas, do raio médio \bar{R} do sistema e demais momentos da distribuição [30].

Considerando o ponto de partida da teoria LSW, será apresentado um breve resumo sobre a estatística de crescimento. Serão, portanto, apresentadas as principais definições que serão usadas ao longo do capítulo, tais como momentos da distribuição, número de partículas, fração volumétrica, dentre outros.

Número de partículas

$$N(t) = \int_0^{\infty} f(R, t) dR \quad (2.1)$$

Raio médio (primeiro momento da distribuição)

$$\bar{R}(t) = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} R f(R, t) dR \quad (2.2)$$

Outros momentos da distribuição

$$M_m(t) = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} R^m f(R, t) dR \quad (2.3)$$

Onde M_1 é o primeiro momento (raio médio), M_2 é o segundo momento (desvio padrão), M_3 o terceiro momento e assim por diante.

Fração volumétrica das partículas

$$\phi(t) = \frac{1}{V_T} \int_0^\infty \frac{4\pi}{3} R^3 f(R, t) dR, \quad (2.4)$$

onde V_T é o volume total do sistema onde estão as partículas.

2.1 Estatística de Crescimento

Essa seção foi baseada no capítulo 5 (*Statistics of growth*) do livro “*Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing*” [30] dos autores Ratke, L. e Voorhees, P. W. (2013).

Em uma dispersão, partículas esféricas podem mudar seus tamanhos devido a diferentes leis de crescimento. Considerando um sistema onde não há fonte de partículas, a distribuição dos tamanhos das partículas $f(R, t)$, obedece a a equação da continuidade no espaço dos raios:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{dR}{dt} f \right) = 0. \quad (2.5)$$

Essa equação pode ser entendida em analogia à equação de continuidade de um fluido [24]. No entanto o movimento a ser considerado é de uma partícula puntiforme no espaço unidimensional dos tamanhos. O taxa de crescimento dR/dt pode ser vista como a velocidade do ponto no espaço unidimensional dos raios.

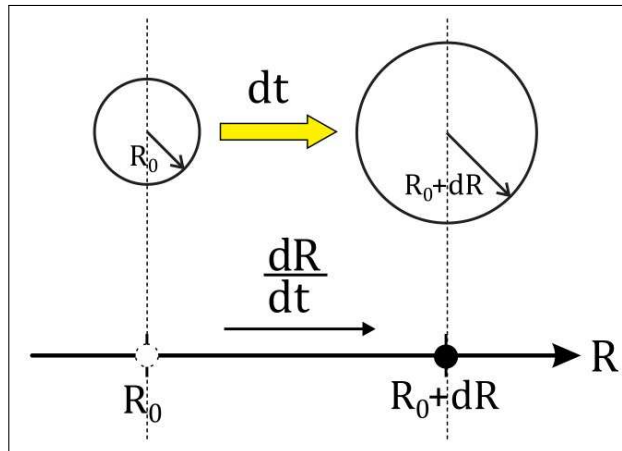


Figura 2.1: Relação entre o crescimento de uma partícula esférica de raio R com o deslocamento de um ponto no espaço unidimensional dos raios.

Uma partícula que aumenta seu raio indo de R_0 para $R_0 + dR$ em um tempo dt pode ser vista como um ponto que se move no espaço dos raios da posição R_0 para a posição $R_0 + dR$ com uma velocidade dR/dt , como mostra a figura 2.1. A função de distribuição $f(R, t) \cdot dR$ representa o número de partículas entre R e $R + dR$, de modo que o fluxo é dado por $dR/dt \cdot f(R, t)$. Como não há fonte de partículas, ou seja, não há a criação de novas partículas, o único movimento a ser considerado é o das partículas já existentes no sistema. Nesse caso, uma partícula que “desaparece” é considerada como uma partícula em repouso na origem ($R = 0$). Dessa forma, temos que a derivada no tempo do número de partículas em uma dada região $R, R + dR$ deve ser igual a derivada espacial do fluxo de partículas na mesma região [30].

A equação (2.5) é uma equação diferencial e dada uma lei de crescimento dR/dt pode ser resolvida pelos métodos usuais de solução de equações diferenciais como métodos de Cauchy, separação de variáveis e até mesmo métodos computacionais [30]. A solução da equação dá a evolução da forma de $f(R, t)$ no tempo e, por consequência (via equações 2.1-2.4), informa a evolução do número de partículas $N(t)$, raio médio $\bar{R}(t)$, fração volumétrica $\phi(t)$ e os momentos $M_m(t)$. A figura 2.2 mostra um exemplo da evolução de uma distribuição $f(R, t)$ obtida como solução de (2.5) considerando uma lei de crescimento do tipo $\frac{dR}{dt} = \frac{k}{R}$, sendo k ($k > 0$) uma constante. Podemos observar que a curva sofre um deslocamento para a direita indicando o aumento do raio médio. Além disso, observa-se ainda uma espécie de assinatura da taxa de crescimento do tipo $\frac{dR}{dt} \propto \frac{1}{R}$. Como a taxa de crescimento é inversamente proporcional ao tamanho de cada partícula, temos que as partículas maiores crescem mais devagar que as menores. Assim, a medida que o sistema evolui, as partículas menores crescem e desaceleram o ritmo de crescimento, ao passo que partículas maiores crescem cada vez mais lentamente. Desse modo, um sistema com uma distribuição inicial simétrica tenderá a evoluir fazendo com que haja cada vez menos partículas menores, que crescem cada vez mais lentamente. Em um tempo muito longo, a distribuição continua a se deslocar com o tempo, porém sua forma tende a uma forma final, normalizada pelo raio médio, inalterada [30].

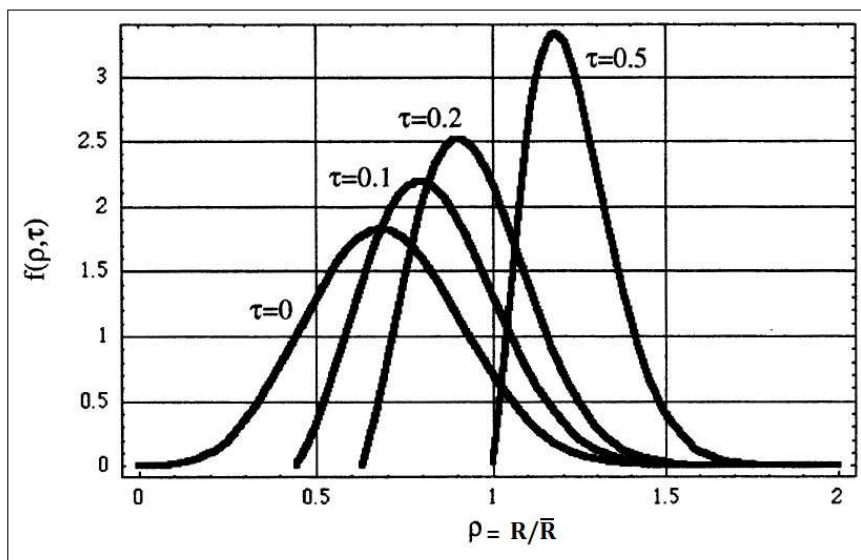


Figura 2.2: Exemplo de evolução temporal da distribuição de tamanhos $f(R, t)$ obtida pela solução da equação da continuidade (2.5). Na figura, τ é tempo adimensional e o raio reduzido ρ é dado por $\rho = R/\bar{R}$, onde \bar{R} é o raio inicial. Imagem retirada da referência [30].

2.2 Teoria LSW

Apesar do fenômeno do crescimento de partículas maiores às custas do decréscimo e eventual desaparecimento de partículas menores ser conhecido desde 1900, com Wilhelm Ostwald [34], não havia, até 1961, uma descrição teórica consistente para o amadurecimento de Ostwald. Lifshitz, Slyozov [36] e Wagner [37] desenvolveram de forma independente equações que descrevem quantitativamente esse processo. Supondo que o estado inicial do sistema possa ser descrito por uma função de distribuição de tamanhos $f(R, t = 0)$, a teoria LSW descreve como se dá a evolução temporal dessa distribuição, do tamanho médio das partículas e o número total de

partículas [37].

Ambos trabalhos buscam uma solução para a equação de continuidade(2.5) a partir da lei de crescimento para o amadurecimento de Ostwald. O ponto de partida da teoria LSW para obtenção de uma lei de crescimento é a solução equação de difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D}\nabla^2 C(r) = 0. \quad (2.6)$$

Para obter as condições de contorno, considera-se que a concentração na superfície da partícula é dada pela equação de Gibbs-Thompson(1.4) que, no limite em que $R \gg \alpha$, pode ser escrita como:

$$C(R) = C_\infty \left(1 + \frac{\alpha}{R}\right), \quad \text{com } \alpha = \frac{2\sigma v_m}{\mathbb{R}T}, \quad (2.7)$$

Assume-se, ainda, que a fração volumétrica ϕ é constante e que tende a zero ($\phi \rightarrow 0$). E, além disso, supõe-se que a concentração do meio, ou fase contínua, em uma região muito distante das partículas ($r \rightarrow \infty$) é dada por \bar{C} . Dessa forma, temos as seguintes condições de contorno [31]:

$$C(r) |_{r=R} = C(R) = C_\infty \left(1 + \frac{\alpha}{R}\right) \quad (2.8)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = \bar{C}. \quad (2.9)$$

A solução de (2.6) com as condições de contorno é dada por¹:

$$C(r) = [C(R) - \bar{C}] \frac{R}{r} + \bar{C} \quad (2.10)$$

Considerando, portanto, a conservação de massa e a equação de Gibbs-Thompson(1.4), obtem-se¹ a lei de crescimento para o amadurecimento de Ostwald de uma partícula esférica de raio R [36]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\mathcal{D}}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad \text{com } \Delta = \bar{C} - C_\infty. \quad (2.11)$$

Na equação (2.11), \mathcal{D} é o coeficiente de difusão e $\Delta \equiv \Delta(t)$ é a supersaturação do sistema. É importante ressaltar que a equação (2.11) dá a dinâmica do amadurecimento de Ostwald e prevê a existência de um raio crítico $R_c = \frac{\alpha}{\Delta}$ que é o cerne do amadurecimento de Ostwald. Observando a equação (2.11) fica evidente que para um dado raio crítico R_c , temos:

Se $R < R_c \Rightarrow \frac{dR}{dt} < 0 \rightarrow$ a partícula diminui de tamanho,

se $R > R_c \Rightarrow \frac{dR}{dt} > 0 \rightarrow$ a partícula cresce,

se $R = R_c \Rightarrow \frac{dR}{dt} = 0 \rightarrow$ a partícula mantém-se estável.

Partindo disso, procura-se resolver a equação da continuidade para distribuições de tamanhos (2.5) utilizando grandezas adimensionais. A adimensionalização utilizada é dada por:

$$\rho = \frac{R}{R_c} \quad (2.12)$$

$$\tau = \ln \left[\frac{Rc}{R_c(0)} \right], \quad (2.13)$$

¹A obtenção dessa solução encontra-se de forma mais detalhada no Apêndice B.

onde $R_c(0)$ é o raio crítico inicial.

Utilizando a técnica de separação de variáveis para equações diferenciais parciais a teoria prevê uma forma universal para a função de distribuição $f(\rho, \tau)$ de tamanhos para tempos longos (isso é, t tal que $R_c(0) \ll R_c(t)$):

$$f(\rho, \tau) = \begin{cases} \frac{4}{9}\rho^2 \left(\frac{3}{3+\rho}\right)^{7/3} \left(\frac{1,5}{1,5-\rho}\right)^{11/3} \exp\left(-\frac{1,5}{1,5-\rho}\right), & 0 < \rho < \frac{3}{2} \\ 0, & \rho > \frac{3}{2} \end{cases} \quad (2.14)$$

Esse resultado indica que a distribuição de tamanhos de um sistema evoluindo sob a atuação do amadurecimento de Ostwald deve assumir, no limite assintótico, uma forma única e independente do tempo e da distribuição inicial $f(R, 0)$. A forma da distribuição final obtida pela teoria LSW é apresentada na figura 2.3.

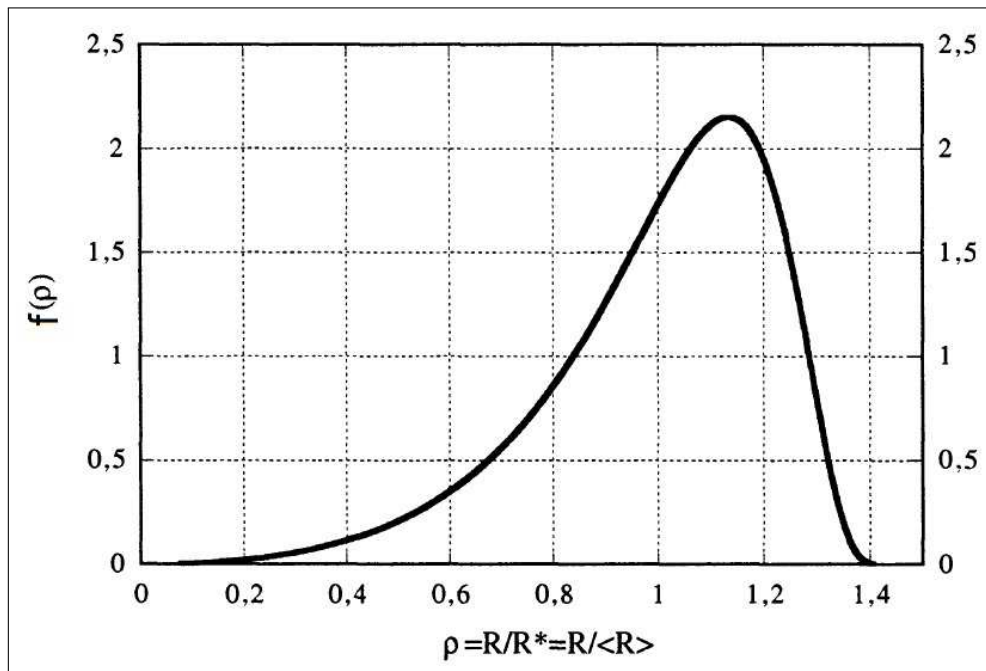


Figura 2.3: Previsão da teoria LSW para a distribuição normalizada para o limite assintótico de um sistema evoluindo sob atuação do amadurecimento de Ostwald. Figura adaptada da referência [30].

Além disso, a teoria LSW prevê que para tempos longos o raio crítico R_c evolui com $R_c \propto t^{1/3}$. Calculando o valor do raio médio \bar{R} , obtém-se que no regime assintótico segue que $\bar{R} = R_c$, o que nos leva a $\bar{R} \propto t^{1/3}$. De maneira semelhante obtém-se a evolução no número de partículas $N(t)$ para tempos longos. Nesse regime temos que $N(t) \propto t^{-1}$. Desse modo, podemos organizar os resultados da teoria LSW da seguinte forma: para tempos longos, considerando que a fração volumétrica ϕ tende a zero ($\phi \rightarrow 0$), temos que o raio médio $\bar{R}(t)$ e o número de partículas $N(t)$

evoluem de acordo com as seguintes leis de crescimento [36, 37]:

$$\bar{R}(t) = (Kt)^{1/3} \quad (2.15)$$

$$N(t) = \mathcal{B}t^{-1}, \quad (2.16)$$

onde K e \mathcal{B} são constantes.

A teoria LSW descreve precisamente a estatística das partículas evoluindo sob o amadurecimento de Ostwald, mas há algumas limitações oriundas das considerações teóricas que devem ser ressaltadas. As soluções obtidas são considerando dispersões de partículas perfeitamente esféricas e infinitamente diluídas. Além disso, as condições de contorno usadas para obter a solução da equação de Laplace (2.6) que dizem respeito a superfície da partícula e a concentração no infinito são considerações de partícula única [30]. Outras condições não contempladas pela teoria LSW são: fração volumétrica finita (ϕ não tendendo a zero), o movimento relativo das partículas, a possibilidade de haver coalescência, variações de temperatura, dentre outros.

2.3 Teorias pós-LSW

O desenvolvimento da teoria LSW foi de fundamental importância para o entendimento do amadurecimento de Ostwald. Ela apresenta resultados analíticos para a evolução de um conjunto de partículas e se mostra capaz de realizar previsões quantitativas para o comportamento em tempos longos de um sistema em amadurecimento [38]. No entanto, era desejável a descrição de sistemas mais realistas, sobretudo para sistemas com fração volumétrica finita. Nesse sentido, há resultados que buscaram descrever sistemas mais próximos da realidade [38].

2.3.1 Teoria de campo médio

Uma descrição teórica posterior à LSW é feita se valendo da teoria de campos médios, que é uma teoria que realiza um tratamento para sistemas complexos supondo que o efeito de todos os outros indivíduos sobre um dado indivíduo no sistema pode ser aproximado por um único efeito médio. Supondo que cada indivíduo interage com os demais por meio de um campo médio, a teoria de campo médio descreve um sistema de muitos corpos a partir de um único indivíduo [31, 55].

Uma série de trabalhos se vale dessa técnica para obter resultados referentes ao amadurecimento de Ostwald, sobretudo em regimes de fração volumétrica finita [38]. Muitos trabalhos que se valem da teoria de campo médio para resolver o problema da difusão de muitos corpos evoluindo sob o amadurecimento de Ostwald utilizam basicamente as mesmas equações [31, 38–41]. A seguir, temos a abordagem feita por Yao e colaboradores [31] em 1993.

A descrição do problema é feita a partir da equação de difusão escrita em termos do campo adimensional de concentração $\theta(r)$ dado por:

$$\theta(r) = \frac{[C(r) - C_\infty]}{C_\infty}. \quad (2.17)$$

Assim, a equação fundamental no limite estacionário do problema de difusão de muitas partículas

sem proximidade em um sistema de dimensão D é dado por:

$$\nabla^2\theta(r) = a \sum_{i=1}^N B_i \delta(r - r_i), \quad (2.18)$$

onde N é o número de partículas no sistema, $a = 2\pi^{D/2}/\Gamma(D/2)$, em que $\Gamma(x)$ é a função gama, r_i a posição da i -ésima partícula e B_i é a intensidade da fonte ou sorvedouro de corrente de difusão. No caso de uma partícula que se dissolve(fonte), $B_i > 0$. Caso a partícula cresça absorvendo soluto do meio (sorvedouro), $B_i < 0$. A função $\delta(r - r_i)$ vem do fato da posição de cada partícula ser considerada como fixa e do fato da distância entre as gotas ser maior que seus tamanhos médios(aproximação de partícula isolada) [31]. De maneira análoga às equações(2.9), as condições de contorno vêm da equação de Gibbs-Thompson para a concentração na superfície da partícula e da suposição de que no infinito, a concentração é uniforme:

$$\theta(r) \Big|_{|r-r_i|=R_i} = \frac{1}{R_i} \quad (2.19)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \theta(r) = \theta_{av} \quad (2.20)$$

Além disso, temos que da conservação de matéria, temos que:

$$\sum_{i=1}^N B_i = 0. \quad (2.21)$$

Utilizando então da equação da continuidade e da lei de Fick, é possível obter a lei de crescimento para uma partícula²:

$$\frac{dR_i}{dt} = \frac{B_i}{R_t^{D-1}}. \quad (2.22)$$

Usando separação de variáveis e a lei de crescimento obtida, é apresentada uma solução para a distribuição de tamanhos ainda para tempos longos mas com valores finitos de ϕ . Além disso, obteve-se ainda as leis de crescimento assintótico do raio médio $\bar{R}(t)$ e para o número de partículas $N(t)$ [31]:

$$\begin{aligned} \bar{R} &= [\bar{R}^3(0) + K(\phi)t]^{1/3}, \quad (D = 3) \\ \bar{R} &= [\bar{R}^3(0) + K't/(\ln(\phi)^{-1/2})]^{1/3}, \quad (D = 2) \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$N(t) = \int_0^\infty f(R, t) dR = \frac{N(0)\bar{R}^D(0)}{[\bar{R}^3(0) + K(\phi)t]^{D/3}} \quad (2.24)$$

Esse resultado mostra que apesar da lei do decaimento do número de gotículas no tempo depender da dimensão do sistema ($N \sim t^{-D/3}$), a lei de crescimento do raio ($\bar{R} \sim t^{1/3}$) é independente da dimensão e do valor de ϕ . Além disso, os autores resolveram o problema utilizando valores finitos de ϕ de forma coerente. Os resultados mostram que quanto maior o valor de ϕ maior será o tamanho de corte, apresentado como $\rho_{\text{máx}} = \frac{3}{2}$ para $\phi \rightarrow 0$ pela teoria LSW.

²esse cálculo é apresentado mais detalhadamente no apêndice B.

2.3.2 Teoria para valores altos de ϕ e tempos curtos

De forma a obter resultados teóricos que sejam mais realistas, afim de que possa se comparar de forma mais precisa as previsões teóricas com resultados experimentais, trabalhos mais recentes tem sido desenvolvidos com esse intuito [42–45]. Nesse sentido, destaca-se o trabalho de Fan e colaboradores [43] que realizaram simulações da evolução de uma fase dispersa em uma fase contínua em quatro frações volumétricas, a saber 25%, 50%, 75% e 90%. Nesse trabalho, considerou-se uma rede quadrada bidimensional onde se aplicou condições de contorno periódicas partindo de uma fase desordenada até atingir espontaneamente a nucleação [43]. Em cada caso, deixou-se o sistema atingir o estado estacionário para extrair os dados cinéticos associados ao amadurecimento de Ostwald. Realizando o ajuste dos dados com $R_t^m - R_0^m = kt$ obteve-se $m = 3$ para todas as frações volumétricas, mostrando que o expoente não depende de ϕ e que, mesmo para frações volumétricas altas, o sistema evolui de acordo com o previsto pela teoria LSW, isto é: $\bar{R} \sim t^{1/3}$. Observou-se, no entanto, que o taxa de amadurecimento k cresce com ϕ e atribui-se isso a proximidade das partículas que reduziria o tempo de difusão. A figura 2.4 mostra a evolução microestrutural do amadurecimento de Ostwald com $\phi = 0, 90$ para a fase em amadurecimento [43].

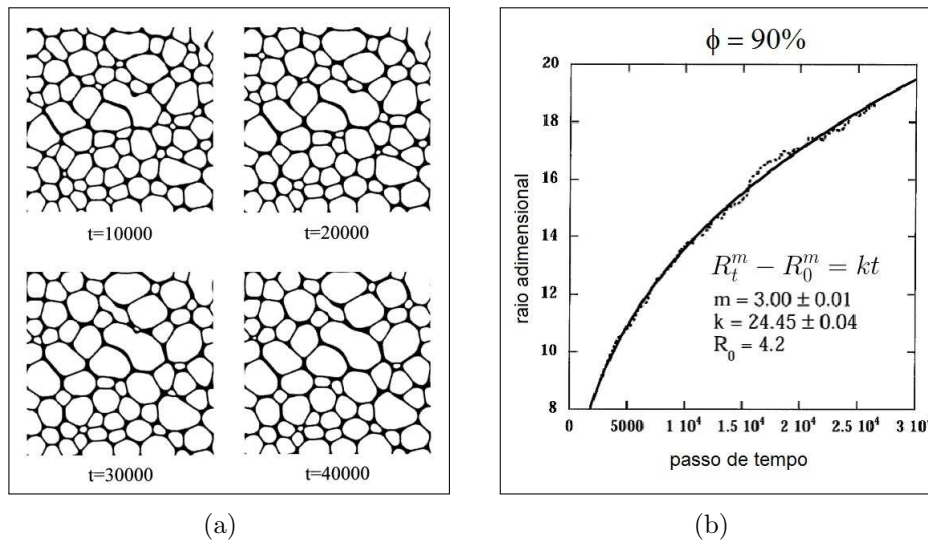


Figura 2.4: Simulação da evolução de um sistema cuja fração volumétrica da fase em amadurecimento é 90%. O trabalho original [43] mostra que a lei de crescimento do raio médio está de acordo com a teoria LSW ($\bar{R} \sim t^{1/3}$). Em (a) temos uma representação do sistema em uma rede 512×512 . Em (b) um gráfico representando a evolução temporal do raio médio adimensional. Figuras adaptadas da referencia [43].

A teoria LSW é desenvolvida para tempos longos. A rigor, toma-se o limite onde $t \rightarrow \infty$ e $R_c \rightarrow \infty$, sendo R_c o raio crítico. A partir da dificuldade em se alcançar tais regimes experimentalmente, Alexandrov [46] propõe uma descrição teórica que permite modelar situações mais compatíveis com observações experimentais. No artigo original de Lifshitz e Slyozov, durante a dedução da taxa de crescimento, faz-se uma aproximação desconsiderando a dependência temporal da taxa de amadurecimento, assumindo-o como constante [36] para tempos muito longos. O que Alexandrov [46] faz é levar essa dependência em consideração e obter soluções para o raio médio \bar{R} e o número de partículas $N(t)$ para tempos menos avançados.

A partir de então obtém-se uma taxa de crescimento do raio v_ρ para tempos anteriores ao limite assintótico dada por:

$$v_\rho = \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{1}{3\rho^2} \left[(\rho + 3)(\rho - \rho_0)^2 + \frac{81(1 + 4\delta^2)(\rho - 1)}{16\tau^2(\rho)} \right], \quad (2.25)$$

onde ρ e τ representam o raio adimensional e o tempo adimensional, respectivamente, e δ é um parâmetro que depende da distribuição inicial. Além disso, obtém-se uma expressão que dá a evolução do raio crítico (R_c) no tempo tanto para tempos avançados quanto para os estágios anteriores ao limite assintótico:

$$t = \frac{9}{4}(R_c^3 - R_{c0}^3) - \frac{9}{16}(1 + 4\delta^2) \int_{R_{c0}}^{R_c} \frac{x^2}{\ln^2 x} dx. \quad (2.26)$$

Calculando o número de partículas chega-se ao resultado de que para estágios menos avançados, apesar de N depender no tempo com o inverso do cubo do raio crítico ($N \propto 1/R_c^3$) o raio crítico assume valores menores do que o raio médio, com $\bar{R} \approx 1.013R_c(t)$. Conclui-se então que os valores absolutos do raio crítico R_c são maiores que os previstos pela teoria de LS. Assim sendo o número de partículas N no modelo proposto é menor que o previsto no limite assintótico do caso LS. Além disso, é apresentada uma solução para a distribuição dos tamanhos, dada por:

$$f(\rho, t) = -A \frac{1}{v(\rho, \delta)} \exp \left[\int_0^\rho \frac{d\rho'}{v(\rho', \delta)} \right]. \quad (2.27)$$

As distribuições obtidas são mais simétricas do que o previsto pela teoria LSW. Além disso, a função de distribuição fora do regime assintótico depende da distribuição inicial. A figura 2.5, retirada da referência [46] compara distribuições em tempos mais realistas com a distribuição obtida por Lifshitz [36]. Nesse caso, as distribuições iniciais são dependentes de uma lei de potência e o índice n na figura, diz respeito a esse expoente. É interessante ressaltar que os resultados obtidos, tanto para a taxa de crescimento individual dos raios e para a forma da distribuição quanto para o raio crítico recaem nos resultados da teoria LSW para tempos muito longos.

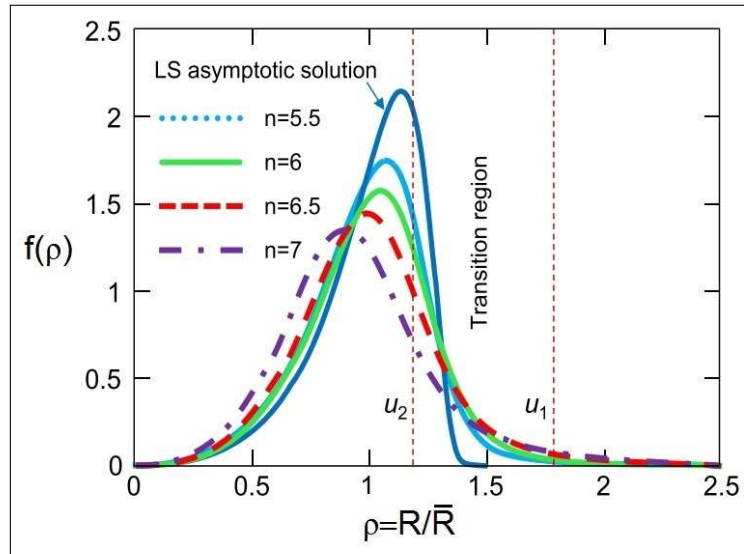


Figura 2.5: Comparação da distribuição obtida pela teoria LSW com a distribuição para tempos menos avançados. Figura adaptada da referência [46].

2.4 Experimentos com medidas para amadurecimento de Ostwald

Além do avanço teórico e de simulação, temos visto uma série de experimentos em diversos campos. Aqui será feito um levantamento de alguns trabalhos experimentais em que se observou a atuação do amadurecimento de Ostwald em diversos fenômenos. De modo geral é comum observar experimentos que concordem com a teoria LSW, sobretudo no que tange as leis de crescimento para o raio médio. No entanto é sabido que para tempos longos as distribuições de tamanho tendem a ser mais simétricas do que o previsto pela teoria LSW [39,47,48].

2.4.1 Materiais complexos e partículas metálicas

Yec e Zeng [49] reportaram o uso do amadurecimento de Ostwald na produção de nanomateriais complexos de estrutura oca. Segundo o artigo, as propriedades desses materiais faz com que eles tenham potencial para uma série de aplicações como tratamento ambiental, armazenamento de energia, transporte de medicamento e a caracterização de materiais [49]. O trabalho por eles desenvolvido não apresenta aplicações para o amadurecimento de Ostwald em bolhas, todavia apresenta aplicações diversas explorando o amadurecimento de Ostwald. A figura 2.6 mostra a síntese de uma nanoestrutura oca de multicamadas de Cu_2O feita a partir do amadurecimento de Ostwald de micropartículas esféricas de Cu_2O . Cada camada é gerada a partir da agregação aleatória dos cristalites primários e a cavidade central é efeito do amadurecimento de Ostwald [49].

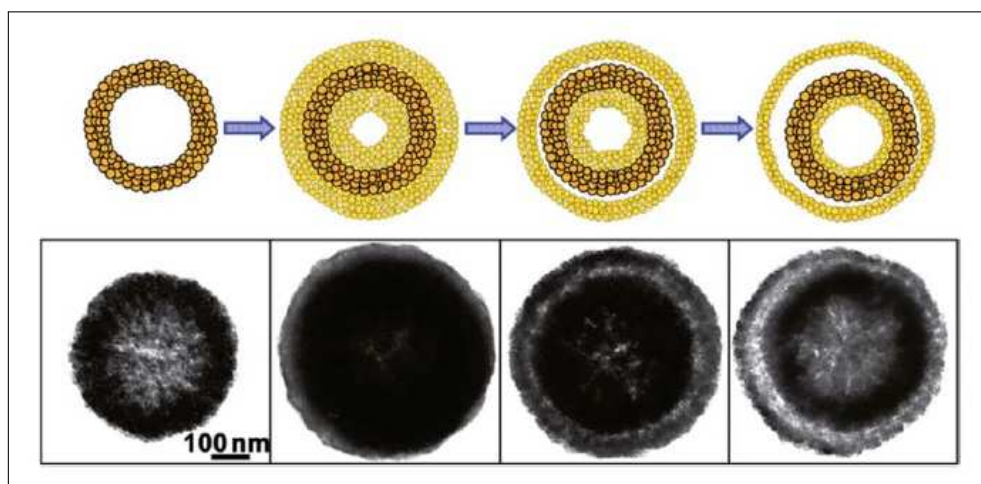


Figura 2.6: Produção de uma nanoestrutura oca de multicamadas de Cu_2O . Cada camada é produzida por aglomeração aleatória das partículas de Cu_2O . Figura retirada da referência [49].

No estudo de ligas metálicas, vemos experimentos que medem o crescimento de ilhas de Si utilizando microscopia eletrônica de baixa energia (LEEM) [50] e uma série de experimentos do crescimento de precipitados em superligas de base de níquel [56]. Considerando ainda a atuação do amadurecimento de Ostwald partículas metálicas, Redmond e seus colaboradores [57], reportaram em 2005 a utilização de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e espectroscopia de absorção para medir o crescimento de nanopartículas de Ag. Nesse artigo observou-se que no decorrer de horas, partículas com tamanho entre 100-300 nm crescem em detrimento do desaparecimento de partículas menores.

2.4.2 Material biológico

Além de partículas metálicas sólidas, o amadurecimento de Ostwald tem sido observado também na cristalização de moléculas de interesse biológico. Ng e seus colaboradores [51] reportaram a atuação do amadurecimento de Ostwald na cristalização de macromoléculas de proteínas onde cristais maiores crescem às custas do desaparecimento dos cristais menores. A evolução ocorreu durante meses e observou-se que no final apenas um único cristal permanece no ensaio. Esse trabalho mostrou que a cristalização macromoléculas apresentam um crescimento semelhante ao das micromoléculas [51]. Nesse trabalho há a investigação da atuação do amadurecimento de Ostwald, porém não há uma comparação com os resultados previstos teoricamente pela teoria LSW.

Em 2007, Liu e seus colaboradores [47] reportaram que utilizaram a técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) para medir durante cerca de 15 dias os tamanhos de nanopartículas esféricas de β -caroteno produzidas por um processo de nanoprecipitação. O artigo também apresenta a simulação da evolução das mesmas nanopartículas considerando a previsão da teoria LSW. As propriedades físico-químicas do β -caroteno foram incorporadas à simulação e as medidas experimentais concordam com os resultados da simulação evidenciando a atuação do amadurecimento de Ostwald como previsto na teoria LSW [47]. Para que as partículas estejam mais estáveis, evitando a formação de aglomerados foi utilizado um co-solvente estabilizador. A utilização desse co-solvente, e o método de adição deste à solução, promove uma diferente solubilidade das partículas e portanto uma curva de crescimento temporal diferente. A figura 2.7 a seguir apresenta alguns resultados para a evolução das nanopartículas de β -caroteno para diversas condições iniciais. As linhas contínuas na figura 2.7-b representam o resultado da simulação baseada nas condições iniciais do experimento, dos parâmetro experimentais e na teoria LSW [47]. Observa-se uma forma concordância entre a simulação e os resultados experimentais.

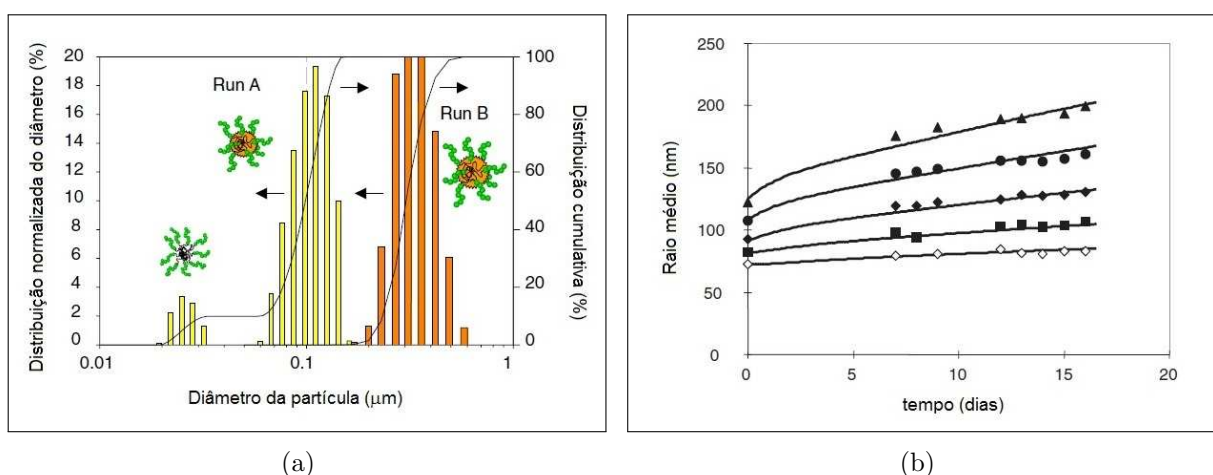


Figura 2.7: A figura (a) mostra a distribuição inicial dos tamanhos das partículas de β -caroteno para duas condições iniciais. A figura (b) mostra a evolução temporal do raio médio das partículas para diversas solubilidades. Os pontos representam as medidas realizadas com espalhamento de luz e as linhas são o resultado da simulação. Figura adaptada da referência [47].

Outro trabalho que verificou o amadurecimento de Ostwald em material biológico foi o publicado em 2010 por Streets e Quake [48]. Nesse trabalho mediu-se o crescimento de *clusters* da

lisozima da clara do ovo e sua relação com o eventual aparecimento de microcristais de proteína. Nesse trabalho, foi utilizado o espalhamento dinâmico de luz (DLS) para medir os tamanhos dos *clusters* e microscopia óptica com análise de imagens para medir o tamanho dos microcristais. Os resultados mostram que os *clusters*, que são aproximadamente esféricos (~ 10 nm), crescem de acordo com o previsto pela teoria LSW para o amadurecimento de Ostwald mas tem seu crescimento perturbado pela presença do macrocristal (~ 100 μm) que não evolui da mesma forma. Uma modelagem computacional foi feita comparando a evolução dos *clusters* com e sem presença do microcristal e os autores concluíram que este atua como sorvedouro de moléculas de proteína [48]. A figura 2.8-a, a seguir, mostra um gráfico que apresenta a evolução do raio médio dos *clusters* de proteína com a evolução da área total dos macrocristal. A figura 2.8-b compara a a evolução temporal do raio médio dos *clusters* em amostras com e sem a formação do macrocristal. A deposição de monômeros no macrocristal facetado ocorre de forma diferente da deposição nos *clusters*. Dessa forma, o macrocristal atua como um sorvedouro de monômeros, fazendo com que as moléculas de proteína migrem dos *clusters* para o cristal [48]. Esse fenômeno faz com que haja um pico seguido por um decréscimo acentuado na curva da evolução do raio médio dos *clusters* conforme a figura 2.8. Na ausência do cristal, o sistema parece evoluir seguindo a previsão da teoria LSW, isto é, $\bar{R} \sim t^{1/3}$.

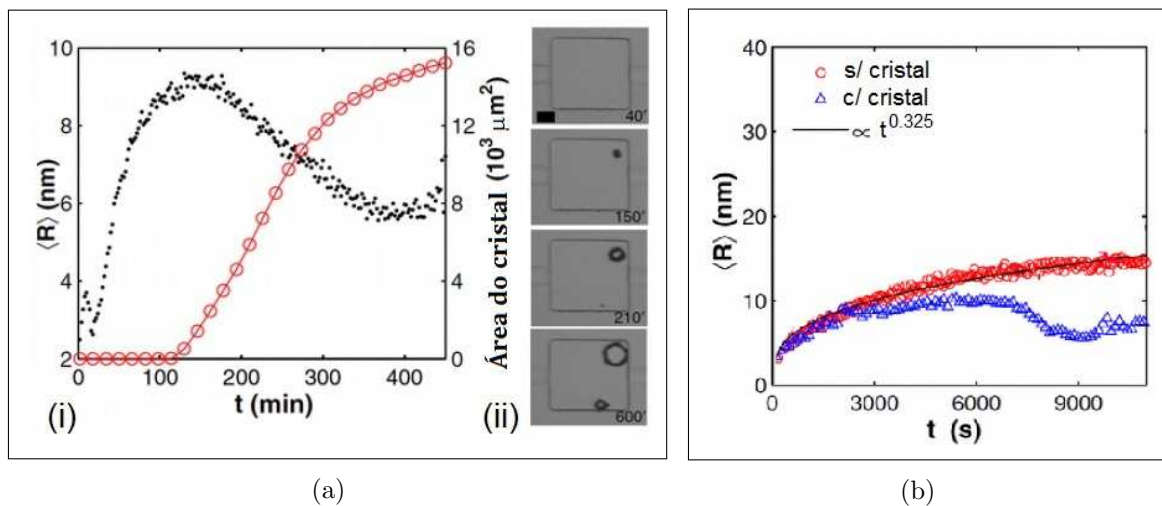


Figura 2.8: Em (a) temos: (i) comparação da evolução temporal do raio médio dos *clusters* com a área do macrocristal. (ii) o surgimento do macrocristal no dispositivo de microfluídica nos tempos dados. É notável que o surgimento do macrocristal está correlacionado com a mudança no comportamento do crescimento do raio médio. (b) comparação entre a evolução do raio médio dos *clusters* em um sistema em que não apareceu cristal com um que ele surge. O sistema parece seguir o previsto pela teoria LSW ($\bar{R} \sim t^{1/3}$) se não fosse pelo surgimento do macrocristal. Imagens adaptadas da referência [48].

2.4.3 Bolhas de gás

Trabalhos experimentais sobre atuação do amadurecimento de Ostwald na evolução de bolhas de gás são relativamente raros. Contudo, há alguns trabalhos que merecem ser comentados. Um deles é o trabalho de Shin e seus colaboradores [29], que utiliza técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e mede a dinâmica de nanobolhas de vapor de H_2O confinadas em células de grafeno. Dentre os fenômenos observados um deles é o amadurecimento de Ostwald, que apesar de não ter sido analisado quantitativamente pode ser observado de maneira bastante

explícita, tanto nas imagens quanto no vídeo do material auxiliar [29]. A imagem 2.9 a seguir mostra o amadurecimento de Ostwald em bolhas de vapor d'água em água confinadas em células de grafeno. É bastante notável a atuação do amadurecimento de Ostwald nesse sistema. A medida que o tempo passa, a bolha menor vai diminuindo cedendo gás para a bolha maior. As duas permanecem com suas posições aproximadamente fixas enquanto o amadurecimento ocorre. No referido trabalho, em um tempo de 15 segundos é possível notar o completo desaparecimento da bolha menor.

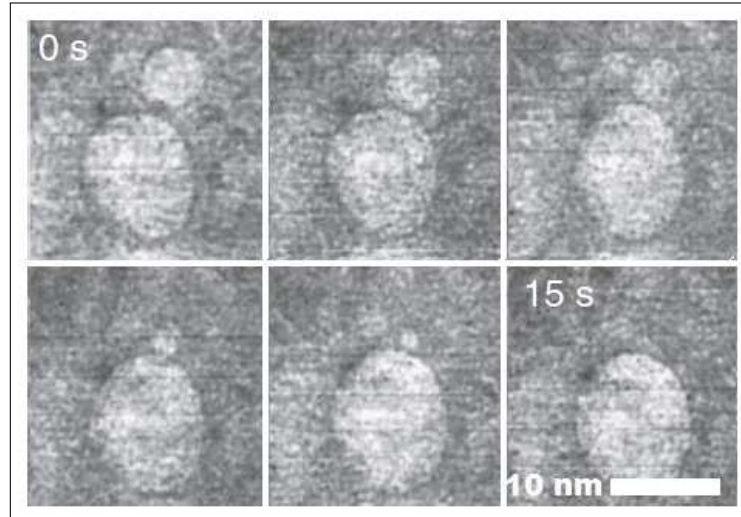


Figura 2.9: Atuação do amadurecimento de Ostwald entre duas bolhas de vapor de H_2O em água confinadas em uma célula de grafeno. Figura adaptada da referência [29].

Por último, temos o trabalho Lautze e seus colaboradores [52] publicado em 2011. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica de reflexão, o artigo por eles publicado mede a evolução de bolhas de H_2O e H_2O-CO_2 em magma de riólito e andesito basáltico. A obtenção dos dados foi realizada a partir da análise de imagens convertendo as imagens das bolhas em imagens binárias. Os resultados da evolução a alta pressão e temperatura mostram que nenhum experimento apresentou leis de crescimento de acordo com LSW. Dois de três resultados para a evolução de sistemas com fração volumétrica entre $\phi = 0,1$ e $\phi = 0,2$ apontam para uma lei de crescimento tal que $\bar{R} \sim t^\lambda$ com $\lambda < 1/3$ e um deles apresenta $\bar{R} \sim t^\lambda$ com $\lambda > 1/3$. As figuras 2.10 e 2.11 a seguir mostra um exemplo da evolução de bolhas de H_2O no referido trabalho.

A não concordância da lei de crescimento com a previsão teórica aponta, segundo os autores, para o fato de que as medidas possivelmente foram realizadas em um regime transiente. As medidas foram feitas com até 4 meses de evolução e ainda não haviam alcançado o crescimento com $\bar{R} \sim t^{1/3}$. Os autores preveem que, caso o sistema esteja em um regime transiente, seria necessário um tempo de evolução da ordem de anos para que fossem alcançado o regime estacionário previsto pela teoria LSW [52].

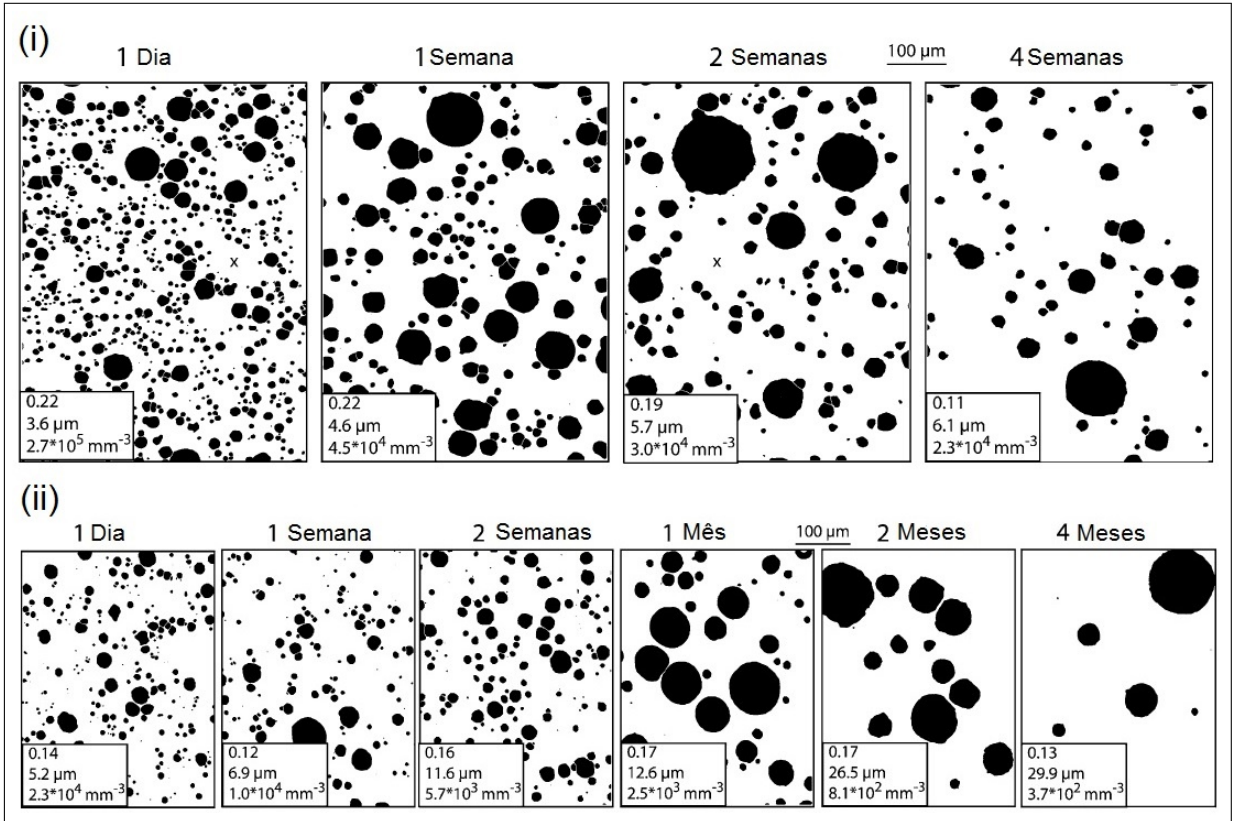
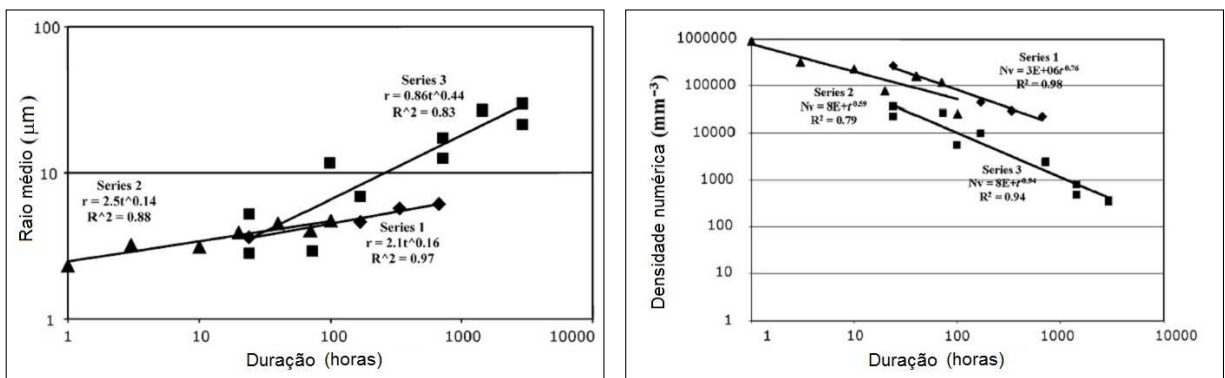


Figura 2.10: Evolução de bolhas de vapor de H₂O em rocha basáltica. De cima pra baixo os número nas caixas de texto à esquerda de cada imagem representam: a fração volumétrica das bolhas, o raio médio e a densidade numérica de bolhas. É bastante notável a evolução do sistema: as bolhas maiores crescem ao passo que as menores diminuem até eventualmente desaparecer. Figuras adaptadas da referência [52].



(a) Evolução temporal do raio médio para amostras de três séries diferentes. Em duas delas vemos um comportamento com $\bar{R} \sim t^\lambda$ com $\lambda < 1/3$, $\lambda_1 = 0,16$ e $\lambda_2 = 0,14$ em uma vemos $\lambda > 1/3$ com $\lambda_3 = 0,44$.

(b) Evolução temporal da densidade numérica de bolhas para amostras de três series diferentes. Em duas delas vemos um comportamento com $N \sim t^\chi$ com $\chi > -1$, $\chi_1 = -0,76$ e $\chi_2 = -0,59$. Em uma das curvas, vemos $\chi \approx -1$ com $\chi_3 = -0,94$.

Figura 2.11: Evolução de bolhas de vapor de H₂O e em magma de rocha basáltica. Os resultados divergem do previsto pela teoria LSW. Figuras adaptadas da referência [52].

Capítulo 3

Objetivos

Considerando o interesse em estudar o amadurecimento de Ostwald e os aspectos apresentados, uma vez que há, ao nosso conhecimento, poucos trabalhos experimentais precisos e de uma profunda investigação de sistemas macroscópicos (10-100 μm) de bolhas em meios viscosos, propomos, nesse trabalho, uma investigação experimental da atuação desse mecanismo em bolhas de ar em uma solução de glicerina. O objetivo desse trabalho é, portanto, investigar a evolução de bolhas de um gás de dezenas a centenas de micrômetros em um fluido viscoso e apresentar as técnicas utilizadas para realizar tal pesquisa. Os experimentos foram realizados sob três condições: fluido em repouso, isto é, sem haver fluxo macroscópico; fluido submetido a um fluxo controlado mantendo as bolhas em repouso; e fluido em repouso com adição de surfactante. Para tal, serão apresentados a montagem do experimento, a técnica para a produção de bolhas, de obtenção de dados através da microscopia óptica e análise de imagens e o processo de caracterização da amostra com medidas de densidade e viscosidade. Considerando as quantidades de interesse para caracterizar o amadurecimento de Ostwald, serão apresentados resultados da evolução temporal do número de bolhas $N(t)$, do raio médio $\bar{R}(t)$, das distribuições dos tamanhos $f(R, t)$ e da fração volumétrica $\phi(t)$. Os resultados serão comparados com as previsões teóricas da teoria LSW [36, 37] e os resultados dela decorrentes. Por fim, serão apresentadas propostas de avanço dos estudos no sentido de dar continuidade à investigação a respeito da dinâmica de bolhas e do amadurecimento de Ostwald.

Capítulo 4

Materiais e métodos

Para efetuarmos nossos estudos sobre a atuação do amadurecimento de Ostwald na evolução de bolhas de gás em um líquido foram utilizadas técnicas de microfluídica, microscopia óptica e análise de imagens. Nos processos de montagem e programação do experimento, preparação e caracterização da amostra, produção das bolhas e extração e processamento de dados utilizamos os materiais e equipamentos disponibilizados pelo Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos (LMFFC) do Departamento de Física da UFV. Dentre eles, incluem-se produtos químicos para preparação da amostra, béqueres, pipetas, lâminas para microscopia, tubos capilares, seringas, bombas de seringa, termômetro digital, equipamento para espalhamento dinâmico de luz (DLS), mixer-misturador, microscópio com câmera acoplada (Zeiss Axiolab, LR66238C) e computadores com programas para captura e processamento de imagens.

Os experimentos realizados se dividem em três classes:

- (i) Evolução de bolhas em confinamento.
- (ii) Evolução de bolhas sob fluxo macroscópico constante.
- (iii) Evolução de bolhas em confinamento com adição de surfactante.

4.1 Preparação e caracterização da solução

A solução utilizada para produção de bolhas nas três classes de experimento foi composta por 75%(V/V) de glicerina e 25%(V/V) de água deionizada. O glicerol ($C_3H_8O_3$), também conhecido como glicerina é o triol mais simples [58, 59] e é completamente miscível em água¹(figura 4.1). Sua estrutura química é:

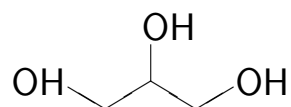


Figura 4.1: Estrutura química do glicerol.

No experimento realizado com adição de surfactante, uma solução composta por 74,93%(V/V) de glicerina bidestilada, 24,97%(V/V) de água deionizada e 0,10%(V/V) de surfactante comercial (detergente) foi utilizada para ser adicionada à solução original. O solução escolhida possui

¹algumas propriedades físico-químicas do glicerol pode ser encontrada no Apêndice C.

apenas dois componentes triviais (água e glicerina), sem odor, não tóxicos, de moléculas simples e de baixo custo. Devido a sua simplicidade, a solução composta apenas por glicerina e água será chamada de “solução de trabalho” e aquela com 0,1% de surfactante será referida como “solução com surfactante”. Nos experimentos onde se submeteu a amostra à um fluxo, o fluido em fluxo é a solução de trabalho.

A escolha da glicerina para a solução foi feita devido a sua alta viscosidade, que nos é conveniente, pois ela evita a movimentação das bolhas. Uma vez que a mobilidade das bolhas é consideravelmente reduzida ao longo do experimento, o número de colisões entre elas é reduzido, minimizando portanto, a coalescência. Além disso, o processamento das imagens se torna mais preciso se as bolhas permanecem na mesma posição durante a captura das imagens. A seguir apresentaremos os valores obtidos para alguns parâmetros da solução de trabalho, a saber, a viscosidade η , a tensão interfacial σ e a densidade ρ .

4.1.1 Viscosidade

A viscosidade dinâmica² é uma medida de arraste interno entre camadas adjacentes de um fluido. Forças de origem viscosa tende a se opor ao movimento de uma parte do fluido em relação a outra [24]. Para obter o valor da viscosidade da solução de trabalho foi utilizado a técnica conhecida como espalhamento dinâmico de luz, ou DLS (do inglês, *Dynamic Light Scattering*). Essa técnica é uma eficiente ferramenta para caracterização de dispersões coloidais de macromoléculas e é utilizada, principalmente, para medir tamanhos de partículas dispersas em uma solução. Uma vez conhecido o tamanho de uma dada partícula, essa técnica também pode ser usada para obter uma medida da viscosidade de uma dada amostra na qual essa partícula está embebida. O equipamento basicamente incide radiação monocromática (laser) na amostra e mede a intensidade da luz espalhada em diversos ângulos. A função de correlação da intensidade de luz espalhada fornece, como parâmetro de ajuste, a taxa de decaimento, Γ , da correlação das flutuações da intensidade da luz espalhada. A equação (4.1) dá essa relação, sendo $I(\tau)$ a intensidade de luz espalhada em um tempo τ [60]:

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = 1 + e^{-2\Gamma\tau}. \quad (4.1)$$

O parâmetro Γ relaciona-se com o coeficiente de difusão, \mathcal{D} , das partículas em solução e com o módulo do vetor de espalhamento, q , pela equação (4.2):

$$\Gamma = \mathcal{D}q^2, \quad (4.2)$$

onde \mathcal{D} é o coeficiente de difusão dado por $\mathcal{D} = \frac{K_B T}{6\pi\eta R}$, η a viscosidade do fluido e R o raio da partícula em solução. O valor de q relaciona-se com o ângulo θ em que foi medido o espalhamento da seguinte forma: $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, sendo n o índice de refração do solvente e λ o comprimento de onda do laser utilizado no equipamento.

Para realizar a medida da viscosidade, dispersamos 10 μL de uma solução de nanoesferas de poliestireno em 10 mL da solução de trabalho. O raio foi determinado via espalhamento de luz

²Nesse trabalho a viscosidade dinâmica será chamado apenas de viscosidade.

realizando o mesmo experimento em água, ao invés da solução de glicerina e possui um valor de $R = 26,9$ nm. O comprimento de onda do laser usado é $\lambda = 632,8$ nm. O índice de refração da amostra foi medido usando um refratômetro Abbe e o valor encontrado foi de $n = 1,439$. Assim, medindo o valor de Γ para cada θ , conseguimos, através da equação (4.2), calcular os correspondentes valores de q^2 para cada θ e construir o gráfico de $\Gamma \times q^2$, representado na figura 4.2, com o qual obtivemos, por meio do ajuste linear, o valor para o coeficiente de difusão \mathcal{D} .

A partir do ajuste do gráfico da figura 4.2, considerando os valores para os demais parâmetros chegamos a um valor de viscosidade $\eta = 40,43$ mPa.s. Comparando com o valor da viscosidade da água em pressão atmosférica à 25°C, $\eta_{H_2O} = 0,899$ mPa.s [61,62], temos que a viscosidade da solução de trabalho é consideravelmente alta.

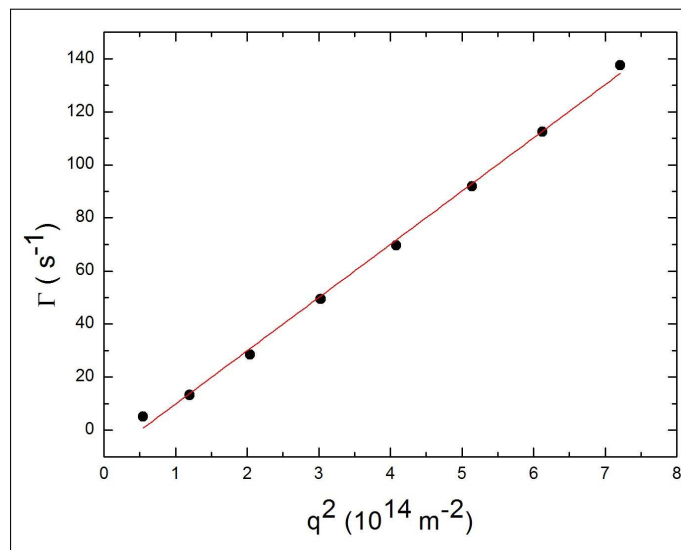


Figura 4.2: Medida da viscosidade via DLS. Gráfico de $\Gamma \times q^2$ do espalhamento de luz feito com esferas de poliestireno diluídas na solução viscosa. A inclinação do gráfico é igual ao coeficiente de difusão e a linha em vermelho representa o ajuste pela equação 4.2.

4.1.2 Tensão interfacial

A tensão interfacial, ou coeficiente de tensão interfacial, σ é a energia por unidade de área associada ao trabalho realizado na variação da área de uma interface [24]. A tensão interfacial da solução de trabalho foi calculada a partir da tabela de Tensão interfacial \times Concentração apresentada no livro *Physical Properties of Glycerine and its Solutions* [63]. A tabela C.3 que se encontra no Apêndice C foi reproduzida da referência [63] para a tensão interfacial de soluções de glicerina convertendo as unidades. Os valores da tabela permitiram que construíssemos o gráfico apresentado na figura 4.3.

Fazendo os ajustes das curvas de acordo com o métodos de interpolação polinomial [64], é possível obter o valor para a tensão interfacial para cada curva para a concentração de 75%(V/V). Assim, construímos o gráfico de Tensão interfacial \times temperatura para a concentração de 75% de glicerina (V/V), apresentado na figura 4.4. Ajustando os pontos como um polinômio encontramos $\sigma = 65,35$ mJ/m² para a tensão interfacial a 25°C da solução. Esse valor é pouco menor

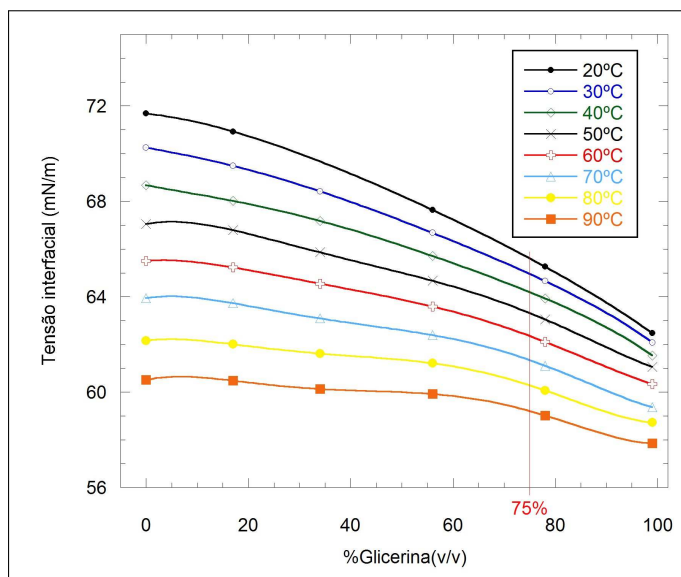


Figura 4.3: Tensão interfacial \times concentração de glicerina para diversas temperaturas. O gráfico foi construído a partir da tabela C.3 que encontra-se no apêndice C. As linhas contínuas são o resultado de um ajuste polinomial de quinto grau.

que a tensão interfacial água-ar $\sigma_{H_2O-ar} = 72,01\text{mJ/m}^2$ [65].

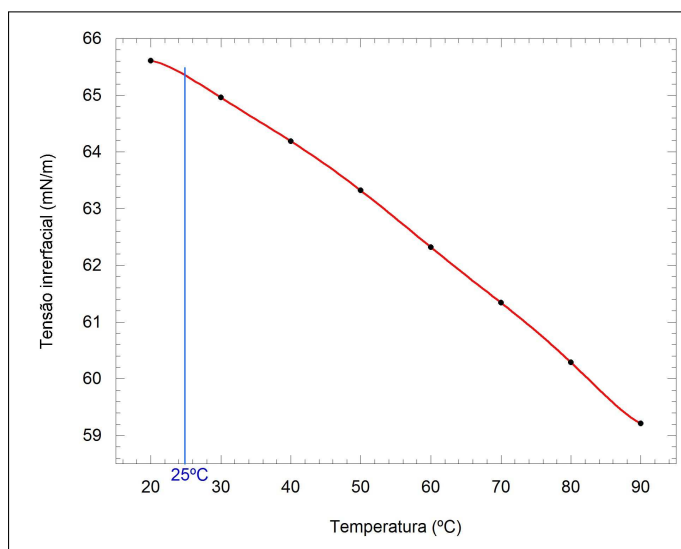


Figura 4.4: Tensão interfacial \times Temperaturas para a concentração de 75%(V/V) de glicerina. A linha contínua é o resultado de um ajuste polinomial de sétimo grau.

4.1.3 Densidade

A densidade da solução foi obtida medindo um dado volume de solução com uma micropipeta automática e medindo a massa dessa porção em balança analítica. Uma vez que $m = \rho V$, medindo valores da massa para vários volumes construímos a tabela C.2 que se encontra no Apêndice C. A partir dessa tabela construiu-se o gráfico representado na figura 4.5, do qual fizemos o ajuste linear e obtivemos o valor $\rho = (1,17 \pm 0,01)\text{g/mL}$ para a densidade. A título de comparação temos que o valor da densidade da água à pressão atmosférica (1 atm) à 25° é $\rho_{H_2O} = 0,997\text{g/mL}$ [62].

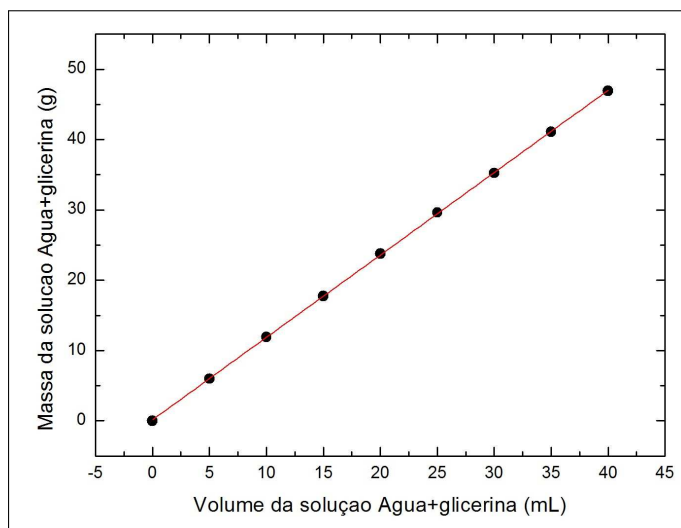


Figura 4.5: Relação massa \times volume para a solução de 75%(V/V) de glicerina em água. A linha reta representa o ajuste por uma relação linear.

4.2 Montagem e programação do experimento

Para realizar o experimento foi construída uma montagem experimental a partir dos materiais e equipamentos disponíveis no LMFFC. Dentre os aparatos desenvolvidos com esse intuito estão incluídos a montagem para a produção sistemática de bolhas, a câmara de confinamento transparente adequada para microscopia óptica e a mesa de deslocamento construída com motor de passo. A seguir há uma descrição sobre esses a construção e utilização desses instrumentos.

4.2.1 Produção de bolhas

O experimento é feito com bolhas de ar em uma solução de glicerina previamente preparada. O surgimento de bolhas através de um processo turbulento com a agitação mecânica é um processo aleatório [66], como uma forma de tentar controlar a produção de bolhas e melhorar a reprodutibilidade das condições iniciais, realizamos uma montagem onde as bolhas são produzidas por agitação mecânica através de um mixer-misturador conforme o esquema apresentado na figura 4.6. As amostras estudadas foram produzidas através da agitação de 10 mL de solução³ por 20 segundos. Assumindo que o motor girará com uma velocidade angular constante, temos um maior controle das condições iniciais do experimento.

4.2.2 Câmara de confinamento e captura de imagens

Para o estudo da evolução temporal das bolhas de ar dispersas na solução, foi construída uma câmara de confinamento para isolamento das bolhas e para análise por meio de microscopia óptica. O dispositivo construído com lâminas de vidro para microscopia possui duas aberturas que são conectadas por tubos de silicone permitindo a introdução ou remoção da solução com as bolhas por meio de seringas. No experimento com bolhas em confinamento, após a introdução da solução com as bolhas, coloca-se um grampo constritor em cada capilar impedindo que o fluido que envolve as bolhas se mova. A figura 4.7 mostra o esquema da montagem da câmara e

³todas as amostras foram produzidas no mesmo béquer de plástico com a finalidade de tentar reproduzir as mesmas condições para todas as amostras.

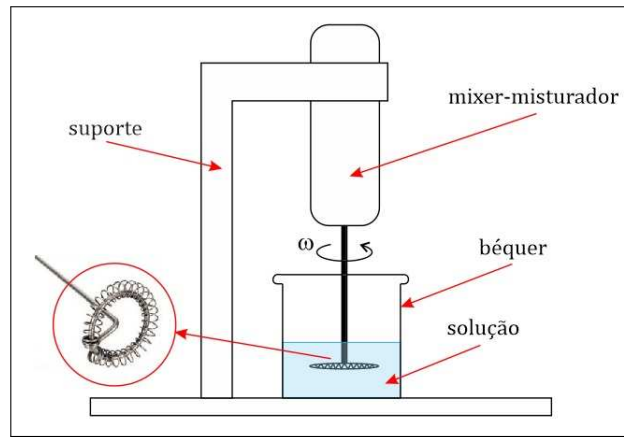


Figura 4.6: Montagem do dispositivo responsável pela produção das bolhas. A montagem consiste em um mixer-misturador fixo com um suporte a uma altura fixa do fundo de um béquer onde se coloca um dado volume de solução a ser agitado.

uma foto de uma câmara usada em nossos experimentos. As dimensões externas da câmara são aproximadamente $26 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ de área superior e cerca de 3 mm de altura. O espaço interno possui aproximadamente $8 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ de área e cerca de 1 mm de altura. A câmara descrita é levada ao microscópio e assim que as bolhas são produzidas, o dispositivo é preenchido com a amostra de bolhas por meio de uma seringa que é conectada a um dos tubos capilares.

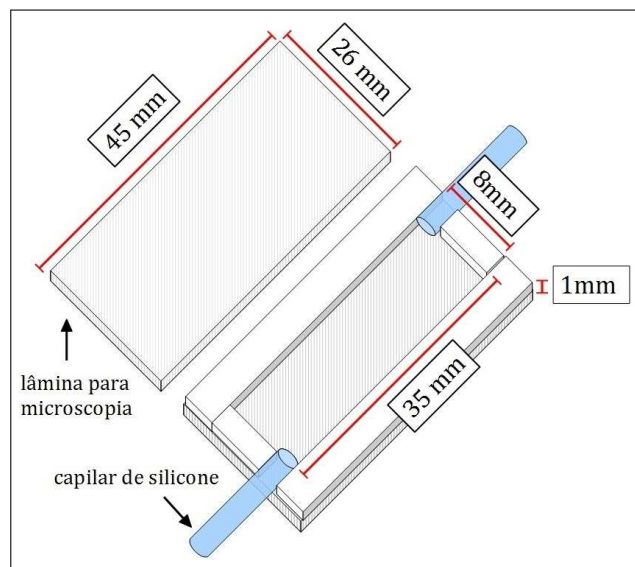


Figura 4.7: Esquema (fora de escala) da montagem da câmara de confinamento construída a partir de lâminas para microscopia.

A câmara de confinamento com as bolhas é então levada ao microscópio. O programa de captura de imagens da câmera permite a produção de vídeos e a captura automatizada de imagens. Dessa forma foi possível programar a câmera para capturar uma foto a cada intervalo de tempo. Possuindo uma objetiva de $10\times$, o microscópio foi ligado ao computador e as imagens das bolhas foram capturadas para uma análise posterior. A figura 4.8a mostra a câmara de confinamento com uma amostra de bolhas no microscópio. Um exemplo típico de uma imagem capturada seguindo esses procedimentos pode ser observado na figura 4.8b.

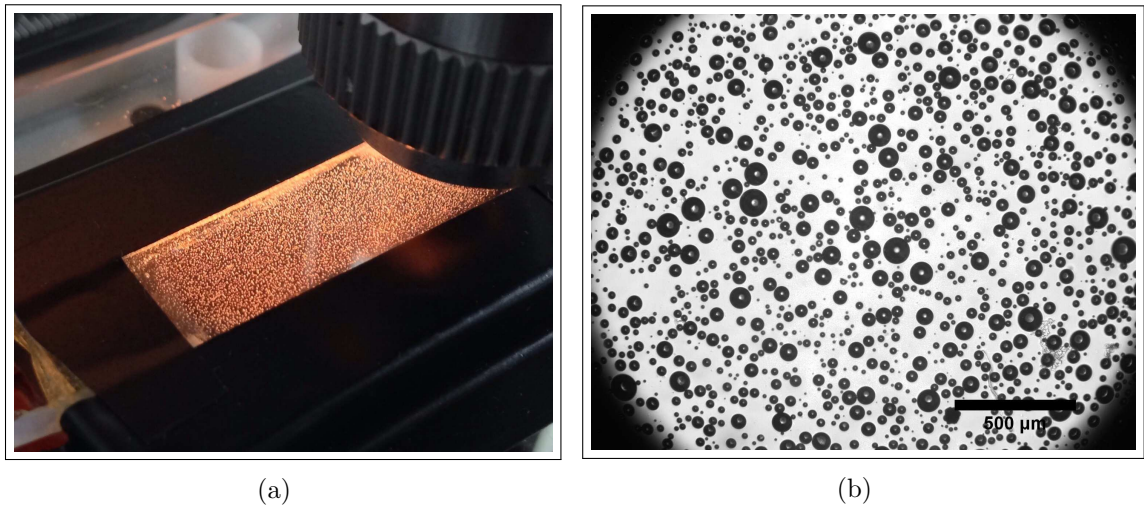


Figura 4.8: (a) Câmara de confinamento no microscópio. É usado uma fita preta para delimitar a região onde as bolhas estão confinadas. (b) Exemplo de imagem obtida com o microscópio. A barra de escala em preto corresponde a $500 \mu\text{m}$.

4.2.3 Mesa de deslocamento

O processo descrito permitiu o estudo da atuação do mecanismo de Ostwald na evolução de bolhas em uma dada região da câmara de confinamento. A lente do microscópio captura a imagem de uma região contendo um certo número de bolhas. Uma imagem como a apresentada na figura 4.8b tem cerca de 10^3 bolhas inicialmente e apesar de parecer um número razoável para fazer estatística, com o passar do tempo o amadurecimento de Ostwald faz com que o número de bolhas caiam agressivamente nos tempos iniciais. Assim, com o passar do tempo a pouca quantidade de bolhas prejudica a análise estatística. Par tentar contornar esse problema, foi construída uma mesa de deslocamento, que permite que várias regiões sejam monitoradas. A mesa de deslocamento foi construída com um motor de passo acoplado a um parafuso de rosca infinita que, por sua vez, controla a posição da câmara de confinamento. O conjunto câmara-mesa foi fixado embaixo da lente do microscópio. A câmara de confinamento foi fixada na mesa, para que possa deslocar em baixo da lente, permitindo, assim, a captura de imagens de várias regiões da câmara. A figura 4.9 mostra a mesa de deslocamento com a câmara de confinamento acoplada.

O controle e a automação da mesa de deslocamento, construída com um motor de passo, foi realizada através de um circuito Arduino[®], que permite enviar comandos para o motor de passo, controlando o número de passos e por consequência o comprimento do deslocamento. A utilização do circuito Arduino[®] permite que a interação entre o computador e a mesa de deslocamento seja feita em tempo real e sem a necessidade de recursos de rede. Nos experimentos foram analisadas dez regiões diferentes da câmara e a programação foi realizada de modo que, ao obter uma imagem de uma região, o dispositivo desloca-se para que a próxima região esteja sob a objetiva do microscópio. O deslocamento é sincronizado com a taxa de captura da câmera. A região analisada possui $2250 \mu\text{m}$ de comprimento e $1790 \mu\text{m}$ de largura. O deslocamento é feito ao longo do comprimento e a programação funcionou da seguinte forma (conforme ilustrado na figura 4.10): ocorre a captura da imagem da região de interesse e, ao haver o registro da imagem no diretório especificado no computador, é então executado um deslocamento de $2400 \mu\text{m}$ ao longo do comprimento. Assim, no próximo passo, a região sob a mira da objetiva

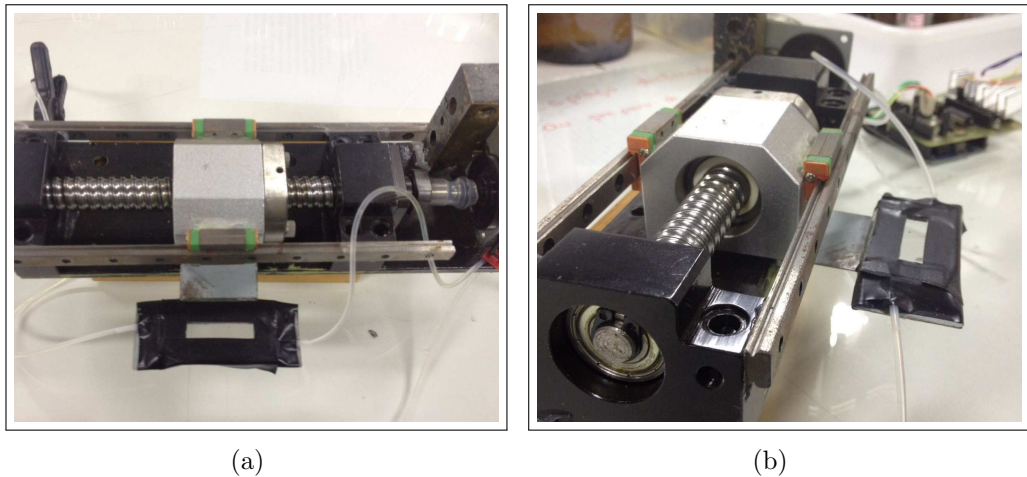


Figura 4.9: Mesa de deslocamento com a câmara de confinamento acoplada. O motor de rosca infinita gera os deslocamentos.

está a $150 \mu\text{m}$ da região anterior. O processo é repetido até que se chegue na décima região, onde o deslocamento passa a ser realizado no sentido oposto, capturando uma imagem por região até chegar na posição correspondente à primeira região. Esse procedimento possibilita o monitoramento das dez regiões ao longo do tempo.

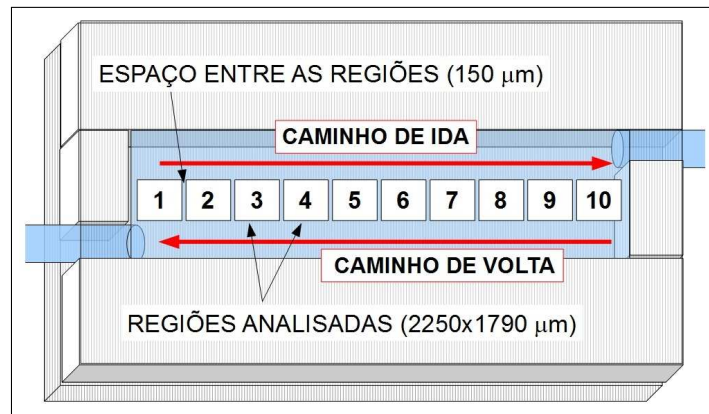


Figura 4.10: Esquema para o processo de captura de imagens. As regiões que serão analisadas (enumeradas de 1 a 10) ficam a $150 \mu\text{m}$ uma da outra na câmara de confinamento. A região interna da câmara, as regiões analisadas e o espaço entre as regiões estão em escala.

4.2.4 Experimentos com fluxo da fase contínua

Ao contrário do experimento com o fluido em repouso, onde se utiliza grampos constritores, no experimento de bolhas sob um fluxo macroscópico, promove-se um fluxo da solução de trabalho no sistema. Uma vez que a solução de trabalho está em equilíbrio com o ar, possui uma quantidade de gás dissolvido. Induzindo um fluxo nos capilares, promovemos uma maior homogeneização do sistema. Uma vez que a teoria LSW supõe que a concentração do componente que constitui as partículas em evolução no meio contínuo é homogênea [31,36,37], esse procedimento faz com o que o experimento se aproxime, de certa forma, das condições da teoria LSW. A figura 4.11 mostra a diferença nas montagens experimentais do experimento em repouso e com a indução de fluxo. No experimento, o fluxo é induzido acoplando os capilares do dispositivo de confinamento à uma bomba de seringa com uma taxa de fluxo controlável (Harvard[®] PHD 2000

Infusion).

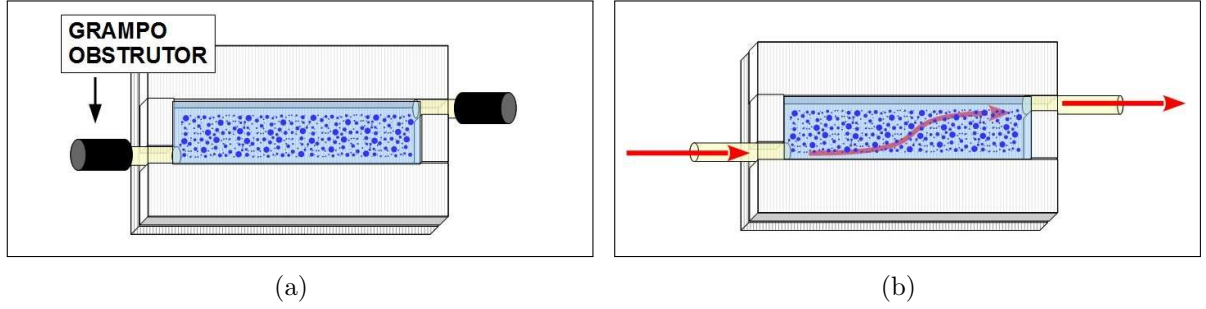


Figura 4.11: Comparação da montagem experimental entre as medidas realizadas com as bolhas em confinamento (a) e com a indução de um fluxo nos tubos capilares (b).

Nos experimentos, foram utilizados fluxos de 1,0 mL/h e 8,0 mL/h. A escolha dos valores foi feita de modo que o fluxo fosse grande o suficiente para homogeneizar a fase contínua em relação à concentração de gás dissolvido, mas baixa o suficiente para não deslocar as bolhas por arraste viscoso. A seguir, será apresentado o cálculo realizado para obter os valores de fluxo utilizados.

Cálculo da vazão para o experimento com indução de fluxo

O chamado comprimento de difusão $\ell_D(t)$ de uma partícula sujeita a um movimento browniano tridimensional, em um meio cujo coeficiente de difusão entre o meio e a partícula é \mathcal{D} , é a distância que a partícula desloca em um tempo t , dada por [24, 67]:

$$\ell_D = \sqrt{6\mathcal{D}t}, \text{ portanto } \ell_D^2 = 6\mathcal{D}t. \text{ O que nos leva à } t = \frac{\ell_D^2}{6\mathcal{D}}$$

Seja δ a distância média entre as bolhas, temos que o tempo médio que uma partícula de gás demora entre uma bolha e outra é $t_\delta = \frac{\delta^2}{6\mathcal{D}}$. Assim, a velocidade de difusão v_d é dada por:

$$v_d = \frac{\delta}{t} = \delta \frac{6\mathcal{D}}{\delta^2} \Rightarrow v_d = \frac{6\mathcal{D}}{\delta}. \quad (4.3)$$

Considerando que a câmara de confinamento é retangular, cuja área transversal possui uma altura h e uma largura l , temos que a velocidade de fluxo da solução, estando essa sob um fluxo Q será:

$$v_f = \frac{Q}{lh}$$

Para obter o valor do coeficiente de difusão do ar na solução trivial, podemos comparar com o coeficiente de difusão do ar em água pensando a viscosidade de cada fluido conforme o raciocínio que se segue: O coeficiente de difusão de uma partícula de raio r em uma solução de viscosidade η a uma dada temperatura T em um regime não turbulento é dado pela equação de Stokes-Einstein [67]:

$$\mathcal{D} = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (4.4)$$

Assim, conhecendo o valor do coeficiente de difusão da partícula em uma dada solução (\mathcal{D}_1), da viscosidade da solução (η_1) e da viscosidade de uma segunda solução (η_2) é possível obter o valor do coeficiente de difusão da partícula na segunda solução (\mathcal{D}_2).

Sendo $\mathcal{D}_1 = \frac{kT}{6\pi\eta_1 r}$ e $\mathcal{D}_2 = \frac{kT}{6\pi\eta_2 r}$, temos que $r = \frac{kT}{6\pi\eta_1 \mathcal{D}_1}$. Assim, temos que

$$\mathcal{D}_2 = \frac{kT}{6\pi\eta_2} \cdot \frac{6\pi\eta_1 \mathcal{D}_1}{kT}, \text{ temos portanto que:}$$

$$\boxed{\frac{\mathcal{D}_2}{\mathcal{D}_1} = \frac{\eta_1}{\eta_2}} \quad (4.5)$$

Considerando que $\eta_{H_2O} = 1,003\text{mPa.s}$, $\eta_G = 40,43\text{mPa.s}$ (como medido no espalhamento) e $\mathcal{D}_{H_2O} = 2.10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$. Temos que o valor de \mathcal{D}_G será:

$$\mathcal{D}_G = 4,96 \cdot 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s} \quad (4.6)$$

Assim, se quisermos que $v_f \approx v_d$ devemos ter uma vazão dada por:

$$Q = \frac{6lh\mathcal{D}_G}{\delta} \quad (4.7)$$

Com $l = 1,0\text{ cm}$, $h = 0,1\text{ cm}$, $\mathcal{D}_G = 4,96 \cdot 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ e $\delta = 10^{-3}\text{cm}$, temos que $v_f = v_d \Rightarrow Q = 2,976 \times 10^{-4}\text{cm}^3/\text{s}$. Ou seja, $Q = 1,07\text{ mL/h}$.

No experimento foi utilizado as vazões de $Q_1 = 1,0\text{ mL/h}$ e $Q_8 = 8,0\text{ mL/h}$.

4.3 Controle de Temperatura

Em todos os experimentos a temperatura foi monitorada com o objetivo de se verificar se haviam variações significativas de temperatura. Com esse fim, o experimento foi submetido a um controle de temperatura por meio de um aquecedor e um termômetro digital realizava medias de temperatura com o intuito de monitorar o experimento. A seguir, temos a figura 4.12 que apresenta uma curva típica da temperatura $T(t)$ no tempo. Como pode-se observar, a temperatura se manteve em torno de $26^\circ \pm 2^\circ\text{C}$.

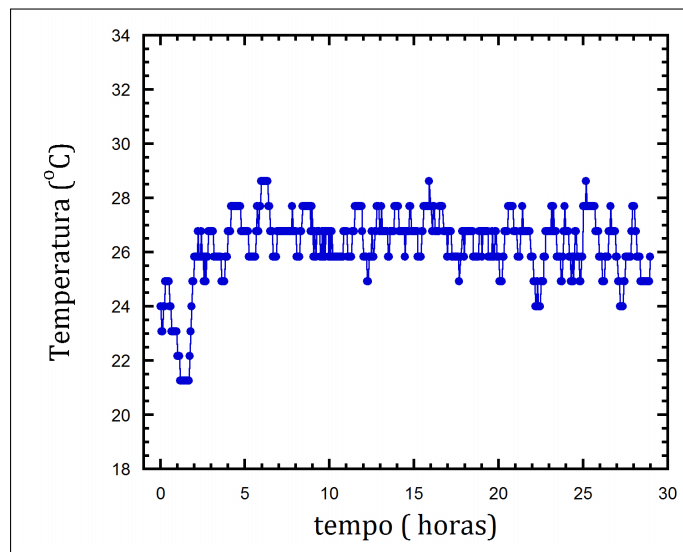


Figura 4.12: Resultado típico do monitoramento da temperatura nos experimentos desse trabalho. AS medidas são realizadas com um termômetro digital que registra e um arquivo de texto as temperaturas ao longo do tempo. A temperatura flutua em torno de $(26 \pm 2)^\circ\text{C}$.

4.4 Processamento de imagens e obtenção de dados

Apesar do fato de que no amadurecimento de Ostwald todas as bolhas do sistema interagem entre si via difusão, a análise realizada por esse trabalho, entretanto, considera somente as bolhas que estiverem nas dez regiões analisadas e monitoradas pelo métodos já descrito. Ainda que as bolhas fora da região analisada sejam descartadas, é razoável considerar que as dez regiões analisadas representam uma amostra estatisticamente relevante para a análise. No processo de captura de imagens, para garantir que a imagem será obtida com a câmara em repouso, há um intervalo de quinze segundos entre uma captura e outra. Assim, demora-se 150 segundos para capturar as imagens das dez regiões. Como uma aproximação, em nosso estudo, consideraremos o grupo de dez imagens como sendo o mesmo instante de tempo que é o instante de tempo intermediário, entre a captura da primeira e da décima imagem.

As imagens obtidas são processadas por um programa apropriado cujo domínio é público, chamado ImageJ. Esse programa incorpora uma série de ferramentas para o processamento de imagens. Com o auxílio desse programa, é possível realizar uma análise estatística de acordo com as definições de usuário. Além de permitir a edição de imagens para aprimorar a extração de dados, é possível calcular áreas e definir limites de intensidade [68]. Dessa forma, é possível obter, dentre outras grandezas, o número de bolhas, a área bidimensional de cada bolha e sua posição. Uma vez conhecida a taxa de captura da câmara do microscópio, é possível relacionar as medidas com o tempo de captura de cada imagem e acompanhar quantitativamente a evolução temporal das grandezas de relevância para o trabalho. Como as dez imagens são consideradas no mesmo instante de tempo, agrupa-se, então, as dez imagens e em seguida é feita uma conversão da imagens em tons de cinza pra uma imagem binária (preto e branco). Esse processo permite que o programa identifique as bolhas, diferenciando-as do meio contínuo em que estão inseridas. A figura 4.14 mostra o processo de conversão para imagem binária. O resultado é um fundo branco com “ilhas” em preto.

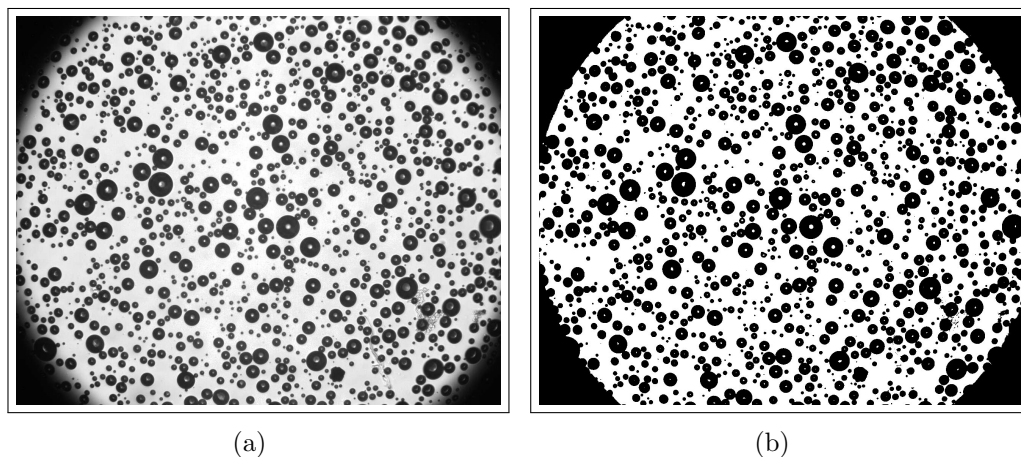


Figura 4.13: Processo de conversão da imagem em tons de cinza (a) para preto e branco binário (b), realizado pelo ImageJ. Os tons mais claros são convertidos para o branco ao passo que os tons mais escuros são convertidos para o preto.

Alguns resíduos de cola endurecida ou ranhura no vidro (inerentes ao processo de fabricação da câmara de confinamento) podem, eventualmente, deixar alguma mancha disforme na imagem capturada. Com o intuito de que tais marcas não sejam confundidas com bolhas pelo programa,

selecionamos os objetos a serem analisados pela circularidade, que é uma medida do quão semelhante à uma circunferência o objeto é. A circularidade ($0 \leq C \leq 1$) é calculada da seguinte forma [69]:

$$C = \frac{4\pi A}{P^2}, \quad (4.8)$$

onde A é área do objeto e P seu perímetro. Nessa seleção, bolhas suficientemente próximas entre si, podem ser consideradas pelo programa com um só corpo de formato irregular, possuindo baixa circularidade. Para evitar que tais bolhas sejam desprezadas durante a análise, é possível se valer de um recurso do ImageJ que permite separar objetos binários que estejam suficientemente próximos traçando uma linha branca na fronteira entre eles. Para realizar esse procedimento de forma eficiente, é necessário que os buracos que foram produzidos na conversão da imagem sejam preenchidos. O procedimento seguinte é, portanto, o de preenchimento dos espaços em branco no interior das ilhas pretas formadas pelas bolhas. A figura 4.14b apresenta o resultado desse procedimento.

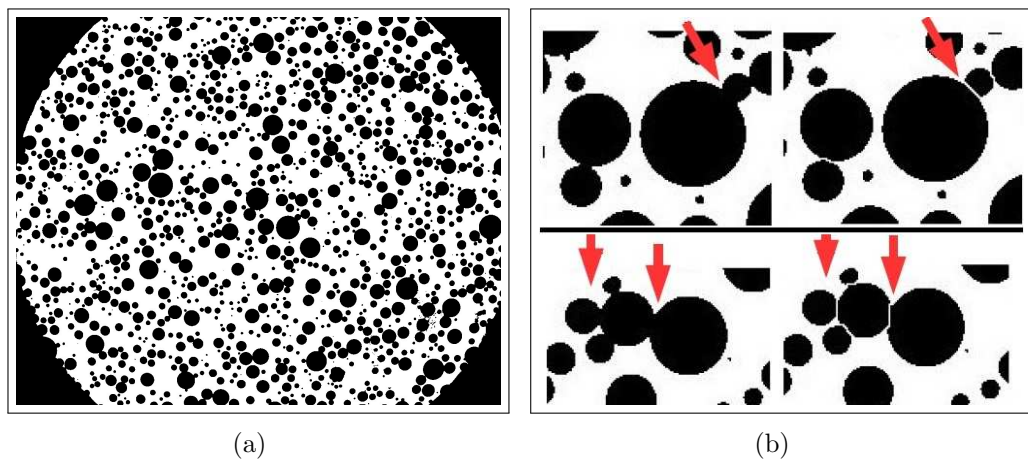


Figura 4.14: (a)Preenchimento dos buracos produzidos no processo de conversão em imagem binária. (b) Separação das bolhas próximas com uma linha branca. A esquerda temos a imagem com os buracos preenchidos e a direita a separação. Os processos foram realizados pelo ImageJ.

O passo seguinte é a extração de dados quantitativos. Após a separação de cada bolha em uma única ilha em preto na imagem, é possível obter informações sobre o número de bolhas e o tamanho de cada uma delas. O programa enumera as bolhas presentes no grupo de dez imagens e gera uma tabela com a área (em *pixels*) de cada uma. Para garantir que somente bolhas serão analisadas pelo programa, selecionamos as bolhas que possuem circularidade dentro da faixa de $0,85 \leq C \leq 1,00$ e maiores que 10 *pixels* (evitando a contabilização de pequenas manchas).

Os experimentos realizados duraram de 20 a 100 horas isso faz com que o número de imagens a serem analisadas seja muito grande. Para que fosse possível analisar todas as imagens em um tempo razoável, foi implementado uma macroinstrução (macro) que realizasse essa análise de forma mais automatizada.

4.4.1 Método computacional para análise estatística

De posse dessas tabelas contendo o número de bolhas de cada grupo de dez imagens e a área de cada uma dessas bolhas é possível estudar as estatística dessas bolhas. Além disso, como as

dez regiões são monitoradas por um longo intervalo de tempo é possível ainda estudar a evolução dessa estatística.

Para acompanhar a evolução estatística do sistema a partir da tabela de dados do ImageJ foi desenvolvidos dois programas em linguagem *Fortran* com esse objetivo. Os programas faz uma leitura de duas fontes de dados: as tabelas do ImageJ e o arquivo-registro gerado pelo programa que controla a mesa de deslocamento. De posse do número de bolhas em cada grupo de 10 imagens, da área de cada uma dessas bolhas e o horário de cada imagem foi possível obter o valor das seguintes grandezas: tempo t , distribuição de tamanhos $f(R, t)$, número de bolhas ($N(t)$), raio médio ($\bar{R}(t)$), volume médio ($\bar{V}(t)$), área total $A_T(t)$, volume total ($V_T(t)$), fração volumétrica ($\phi(t)$), assimetria $S_k(t)$ e curtose ($K_s(t)$) e o erro associado a cada uma dessas grandezas.

A implementação desses programas promoveu uma evidente melhoria na qualidade dos dados. Além do custo computacional dos programas ser baixo, eles permitem que seja analisadas todas as imagens obtidas. Desse modo é possível construir um gráfico para cada uma das grandezas mencionadas com cerca de um ponto a três dois minuto de experimento. Dessa forma, tendo uma distribuição de tamanhos para cada ponto do experimento chega-se a obter, para um experimento de 30h de evolução, 600 gráficos de distribuição de tamanhos $f(R, t)$.

4.5 Reprodutibilidade do método

A produção de bolhas por agitação mecânica é sensível à perturbações e ainda que se tenha uma produção controla de bolhas, pode-se haver flutuações na configuração do conjunto de bolhas produzidas. Apesar disso, a metodologia desenvolvida para esse trabalho permite reproduzir de forma razoável as condições iniciais da amostra. Como poderá ser observado a seguir, em relação às condições iniciais de raio médio ($\bar{R}(0)$), número de bolhas ($N(0)$), fração volumétrica ($\phi(0)$) e a distribuição de tamanhos das bolhas ($f(R, t = 0)$), temos que o métodos desenvolvido produz condições iniciais reprodutíveis.

Para evidenciar a reprodutibilidade do método, compararemos, nessa seção, as condições iniciais de quatro experimentos. Primeiramente, temos a distribuição de tamanhos $f(R, t = 0)$. A forma das distribuições iniciais para as quatro repetições podem ser observadas na figura 4.15, que apresenta o gráfico da distribuição média normalizada dos tamanhos das bolhas. As barras de erro correspondem aos valores máximos e mínimos de cada ponto da média.

Os gráficos na figura 4.16 apresentam medidas iniciais para quatro experimentos realizados em dias diferentes. Há um intervalo de um dia entre os experimentos 1 e 2. Seis meses depois foram realizados os experimentos 3 e 4 com intervalo de um dia entre eles. Ainda sim, percebe-se que as amostras produzidas a a partir da metodologia tem aproximadamente as mesmas características. Os raios médios iniciais $\bar{R}(0)$ dos experimentos 1, 2, 3 e 4 possui valor médio $(17,9 \pm 0,9)\mu\text{m}$. Além disso, o número de bolhas $N(0)$ e a fração volumétrica $\phi(0)$ são consideravelmente reprodutíveis, possuindo um valores médio de (10600 ± 200) unidades e $(0,38 \pm 0,02)\mu\text{m}$, respectivamente.

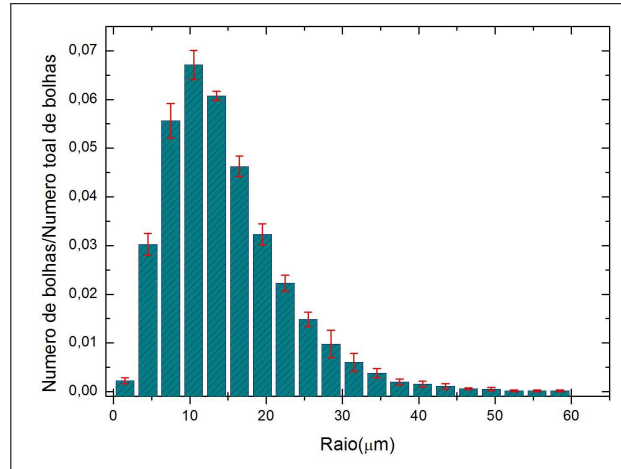


Figura 4.15: Distribuição média dos tamanhos das bolhas. Foram analisadas quatro distribuições e feito uma média sobre o número de bolhas para cada classe de raio. As barras de erro fornecem informação sobre o valor máximo e o valor mínimo do número de bolhas em cada classe.

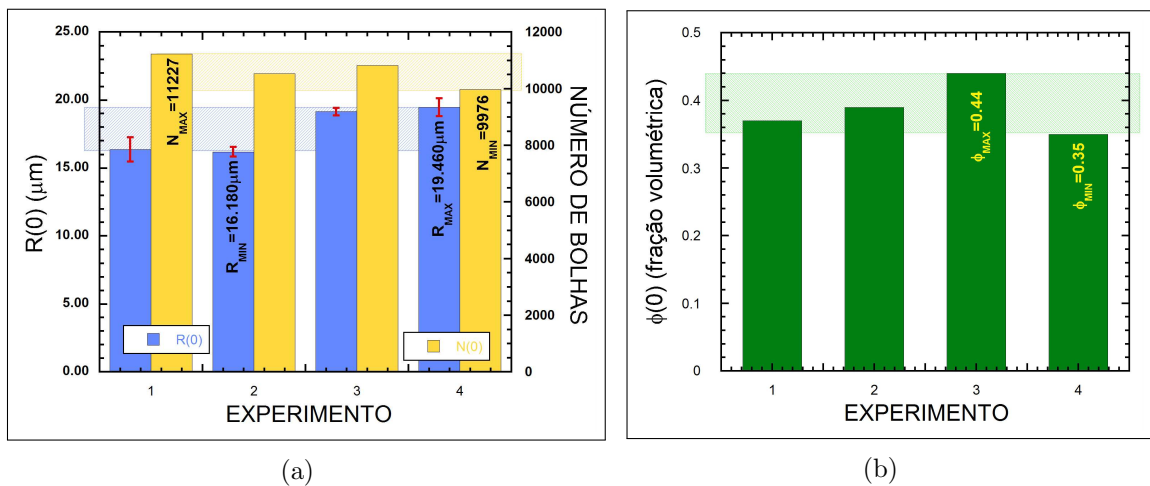


Figura 4.16: (a) Raio médio inicial $\bar{R}(0)$ e número de bolhas inicial $N(0)$ para quatro experimentos. Os valores médios são $\bar{R}(0) = (17,9 \pm 0,9)\mu\text{m}$ e $N(0) = 10600 \pm 200$ unidades. (b) Fração volumétrica inicial $\phi(0)$ para os mesmos experimentos. O valor médio é $\phi(0) = 0.38 \pm 0.02$.

Capítulo 5

Resultados e discussão

Os experimentos realizados com bolhas de gás em um fluido no Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos do Departamento de Física da UFV se dividirão nesse capítulo em três classes:

- (i) - Evolução de bolhas de gás em confinamento.
- (ii) - Evolução de bolhas de gás submetidas a um fluxo constante.
- (iii) - Evolução de bolhas de gás em confinamento com adição de surfactante.

Serão apresentados resultados da evolução do raio médio $\bar{R}(t)$, do número de bolhas $N(t)$ da fração volumétrica ocupada pelas bolhas $\phi(t)$, das distribuições de tamanhos $f(R, t)$ e os momentos da distribuição. Os fenômenos observados serão discutidos dando a interpretação física dos resultados obtidos e confrontando-os com a previsão da teoria LSW e os resultados posteriores dela decorrentes.

5.1 Evolução de bolhas de gás em confinamento

Bem como descrito no capítulo 4, os experimentos para acompanhar a evolução de bolhas de gás em um fluido viscoso confinado é produzindo agitando 10mL da solução de trabalho por 20 segundos. Como efeito do amadurecimento de Ostwald, temos que as bolhas menores diminuem e, eventualmente, desaparecem com o tempo ao passo que as bolhas maiores tendem a crescer às custas das bolhas menores. Qualitativamente é possível observar a atuação do amadurecimento de Ostwald nas bolhas. A figura 5.1, a seguir, mostra uma sequência de imagens obtidas no experimento onde é possível observar o fenômeno. Na primeira imagem 5.1a, à 0,16 horas, temos um grande número de bolhas pequenas e algumas poucas maiores, condizentes com a distribuição apresentada na seção 4.5. A medida que o tempo passa, vemos o número de bolha diminuir devido ao desaparecimento das menores. O aumento do tamanho das bolhas não é tão evidente, pois a quantidade de gás contido nas bolhas menores não é tão grande a ponto de produzir um aumento tão evidente, mas é possível ser observado. Na figura 5.1d, à 20 horas de experimento, vemos que as bolhas menores não perduraram, restando somente as bolhas maiores. Uma característica típica do amadurecimento de Ostwald.

Realizou-se experimentos com evolução que duraram cerca de 22,5 horas. Durante esse tempo, o sistema evoluiu de um raio inicial médio de $(18,00 \pm 0,30) \mu\text{m}$ para um raio médio

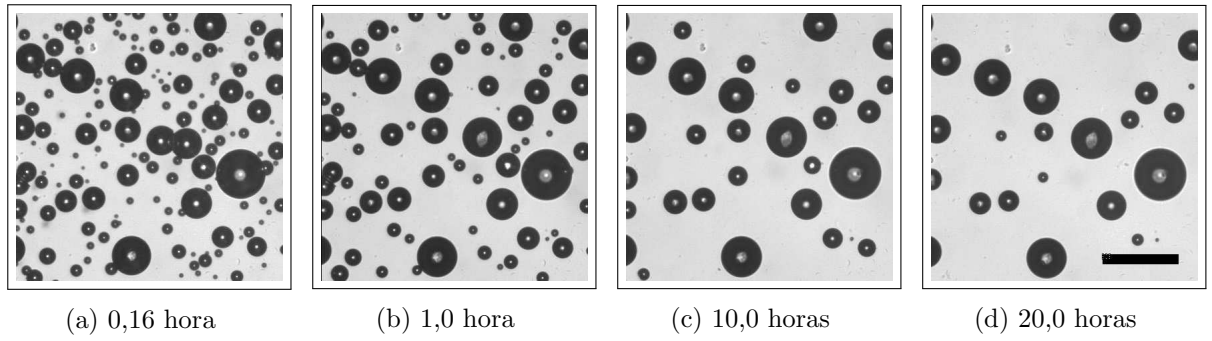


Figura 5.1: Atuação do amadurecimento de Ostwald nas bolhas de ar em um fluido viscoso sem adição de surfactante. O sistema tende a minimizar a energia de interface promovendo o desaparecimento das bolhas menores e o crescimento das bolhas via difusão. O desaparecimento das bolhas menores no tempo é evidente. A barra de escala em (d) representa $200 \mu\text{m}$.

de $(42,0 \pm 2,0) \mu\text{m}$. O número de bolhas $N(t)$ variou nesse tempo de $(1,00 \pm 0,06)10^4$ para $(1,4 \pm 0,4)10^3$ ao passo que a fração volumétrica ϕ ficou aproximadamente constante (em torno de $\phi = 0,36 \pm 0,02$). A figura 5.2 mostra a evolução do sistema em termos da média do raio médio e do número de bolhas para as cinco repetições. Os gráficos possuem cerca de 540 pontos (1 ponto a cada 2,5 minutos de experimento) e as barras de erro, calculadas como o desvio padrão da média sobre os cinco experimentos, indicam o intervalo de confiança.

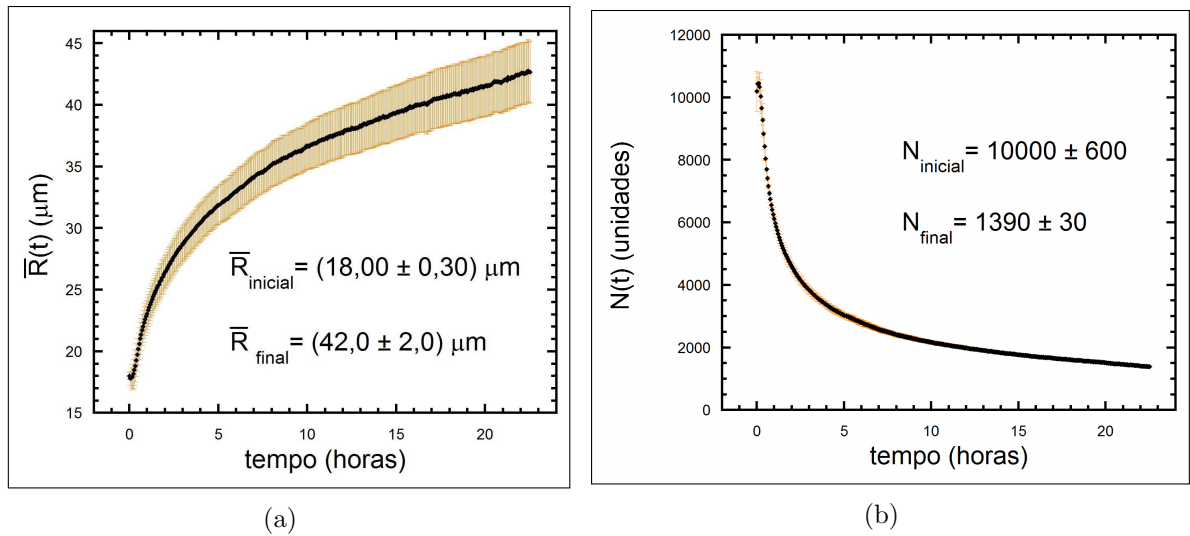


Figura 5.2: Médias sobre cinco repetições do experimento. Gráficos em valores absolutos da evolução do sistema para 22,5 horas de experimento. Em (a) temos a evolução do raio médio $\bar{R}(t)$ em escala linear com as barras de erro e em (b) temos a evolução do número de bolhas $N(t)$ também em escala linear.

Os gráficos da figura 5.2 mostram a atuação do amadurecimento de Ostwald nas bolhas. Ao passo que as bolhas menores desaparecem as maiores crescem. Esse fenômeno provoca o aumento do raio médio ($\bar{R}(t)$) e o decaimento do número total de bolhas ($N(t)$). A eficiência do método é evidenciada na qualidade dos dados experimentais. Mesmo se tratando de um sistema clássico, o método desenvolvido possibilita que tenhamos uma grande quantidade de pontos experimentais sem a necessidade de nenhum sensor eletrônico sofisticado. A metodologia executada permite acompanhar de forma clara a evolução da estatística do sistema. Pode-se observar de forma evidente a evolução total do raio médio $\bar{R}(t)$ e do número de bolhas $N(t)$. As barras de erro

crecentes no raio médio são fruto do decaimento do número de bolhas, que acaba prejudicando a precisão da média entre as bolhas nas dez regiões avaliadas. O decrescimento das barras de erro para o número de bolhas mostra que a diferença relativa entre o número de bolhas nas cinco repetições está cada vez menor.

5.1.1 Evolução temporal de \bar{R} , N e ϕ

Como discutido no capítulo 2, a teoria LSW [36, 37] e as teorias posteriores a ela preveem um crescimento para o raio médio no limite assintótico com $\bar{R} \sim t^{1/3}$, do número de bolhas com $N \sim t^{-1}$ com a fração volumétrica constante e tendendo a zero ($\phi \rightarrow 0$). Os resultados obtidos mostram que os modelos teóricos não se aplicam ao regime dos experimentos executados. Os ajustes experimentais revelam que o raio médio evolui com $\bar{R} \sim t^{\approx 1/5}$, o número de bolhas com $N \sim t^{\approx -0,7}$ e a fração volumétrica, apesar de se manter aproximadamente contante, segue um valor aproximado de $\phi \approx 0,36$. A seguir apresentaremos os resultados de cada uma dessas grandezas em detalhes.

Fração volumétrica ($\phi(t)$) ocupada pelas bolhas

A descrição teórica da teoria LSW pra sistemas evoluindo sob atuação do amadurecimento de Ostwald considera que a distância entre as partículas é muito maior que seus raios e que o volume do sistema é grande o suficiente para que quaisquer contribuições de efeitos de borda para a evolução do sistema seja desprezível [31, 36, 37]. Como consequência, a fração volumétrica do sistema ocupada por essas partículas (ϕ) tende a zero. Apesar dos resultados analíticos obtidos partirem dessa consideração, resultados posteriores mostraram frações volumétricas maiores não levam a alterações relevantes nas leis de crescimento desde que a fração seja constante [43].

Os experimentos com bolhas de gás em confinamento possuem fração volumétrica maior que zero mas com comportamento aproximadamente constante com valor médio de $\bar{\phi} = (0,36 \pm 0,02)$. O gráfico da figura 5.3 mostra o comportamento médio de cinco repetições para a evolução temporal da fração volumétrica $\phi(t)$.

Raio médio

Segundo a teoria os resultados obtidos por Yao *et al.* [31], partículas esféricas em um sistema onde a fração volumétrica é pequena mas $\phi \neq 0$ crescem em um regime assintótico com uma lei de crescimento do tipo:

$$\bar{R}(t) = (\bar{R}(0)^3 + Kt)^{1/3}. \quad (5.1)$$

Apesar do sistema em consideração ter um fração volumétrica maior, é conhecido que mesmo para frações volumétricas maiores a lei de crescimento é semelhante à equação (5.1) [43]. Essa equação nos mostra que o raio médio ao cubo cresce linearmente com o tempo ($\bar{R}^3 \sim t$). Tomando esse fato por base, propomos um ajuste experimental que é uma adaptação da equação (5.1) para o caso em que $\bar{R}^3 \sim t^{\lambda/3}$.

$$\bar{R}(t) = (\bar{R}(0)^3 + K't^{\lambda})^{1/3} \quad (5.2)$$

Nesse ajuste, no caso em que $\lambda = 1$ recaímos no modelo teórico resultado da teoria LSW, com $\bar{R} \sim t^{1/3}$. A figura 5.4 apresenta uma média das cinco repetições para a evolução do raio

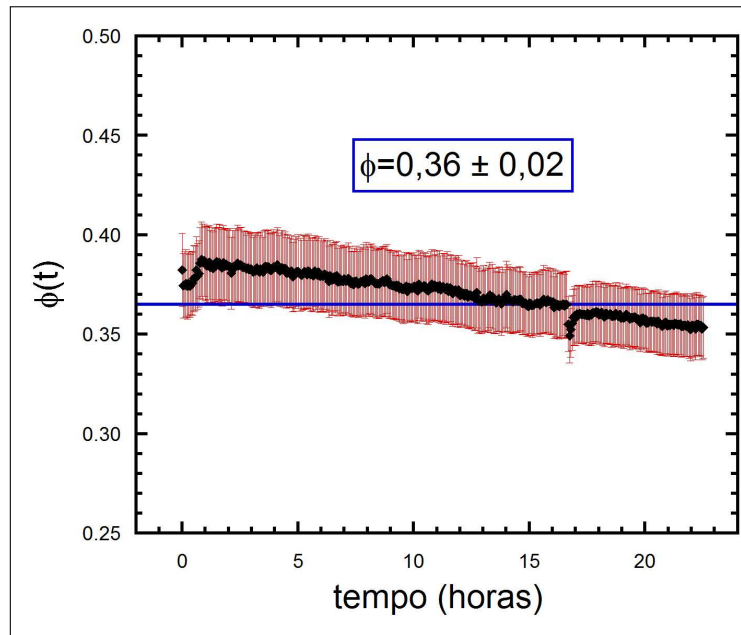


Figura 5.3: Fração de volume de gás das bolhas em função do tempo. Média sobre repetições. As barras de erro representam o desvio padrão da média.

médio normalizado pelo raio médio inicial e realiza uma comparação entre o ajuste pela equação (5.1) marcado como LSW e o ajuste dado pela equação (5.2). Como as dez regiões analisadas compõe apenas uma amostra do sistema, analisar o gráfico normalizado proporciona um estudo do comportamento mais generalizado do sistema. O valor obtido para o expoente foi $\lambda = (0,639 \pm 0,004)$.

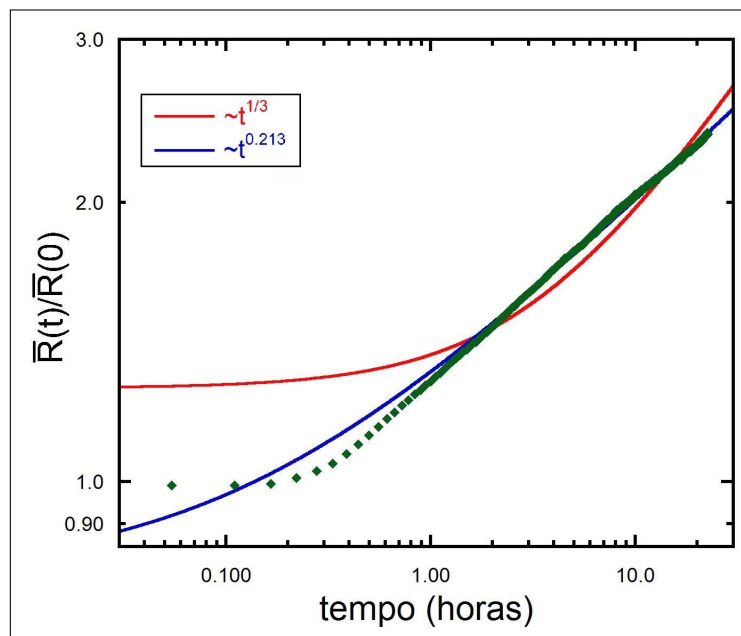


Figura 5.4: Evolução temporal do raio médio das bolhas. Média sobre cinco repetições. O crescimento do raio médio ajustado com de acordo com a teoria LSW (vermelho) e de acordo com a proposta de ajuste experimental (azul). O valor do expoente obtido é $\lambda = (0,639 \pm 0,004)$. É evidente a discrepância entre a previsão teórica e o fato experimental.

O expoente λ determina o crescimento do raio médio. Ao passo que a previsão teórica é que o raio cresça com $\bar{R} \sim t^{1/3}$, o valor obtido para o expoente λ sugere que o raio médio das

bolhas evolui com $\bar{R} \sim t^{0,213 \pm 0,001}$ ($\bar{R} \sim t^{\lambda/3}$), para o intervalo de tempo em que o experimento foi realizado. Ainda que nenhuma das curvas tenham se ajustado a todos os pontos do experimento, vemos que, após uma hora, o experimento segue, aparentemente, uma lei de potência com expoente $0,213 \pm 0,001$. Temos assim, que o experimento apresenta um crescimento mais lento do que o previsto pela teoria LSW. Nesse sentido, pode-se inferir que o sistema de bolhas de gás em um fluido evoluindo sob o amadurecimento de Ostwald não se comporta como o previsto teoricamente, o que indicaria que a teoria não leva em consideração fatores relevantes para a descrição do sistema. De outro modo, seria possível conjecturar que o experimento não alcançou o regime de validade da teoria e que a evolução com $\bar{R} \sim t^{\approx 0,2}$ é um regime transiente. Como discutido no capítulo 2, uma lei de crescimento mais lenta que a teoria foi obtida ao estudar experimentalmente bolhas de vapor de H₂O em magma [52]. No trabalho em questão, os autores chegaram a conclusão que se tratava de um regime transiente.

Número de bolhas ($N(t)$)

A teoria LSW prevê que o número de partículas diminui no tempo com $N(t) \sim t^{-1}$. Baseando-se na equação 5.1, um modelo proposto por Yao *et al.* baseando-se em teoria de campos médios [31], para ϕ constante em um sistema tridimensional como:

$$N(t) = \frac{N(0)\bar{R}^3(0)}{\bar{R}(0)^3 + Kt} \quad (5.3)$$

De maneira semelhante ao modelo de ajuste proposto na equação (5.2) propomos um ajuste experimental para investigar a evolução do número de bolhas no tempo. O modelo de ajuste proposto é:

$$N(t) = \frac{N(0)\bar{R}^3(0)}{\bar{R}(0)^3 + K't^\nu} \quad (5.4)$$

Como anteriormente, no caso em que $\lambda = 1$ recaímos no modelo teórico (LSW). A figura 5.5 apresenta uma média das cinco repetições para a evolução do número de bolhas normalizado pelo número inicial de bolhas e realiza uma comparação entre o ajuste pela equação(5.3) marcado como LSW e o ajuste dado pela equação(5.4). Nesse ajuste, o expoente obtido foi $\nu = 0,70 \pm 0,03$, isto é, uma lei de potência com expoente $t^{-0,7}$. Note que nas equações 5.4 e 5.2, os expoentes λ e ν tem o mesmo significado, isto é, dizer qual o expoente de crescimento de $\bar{R}^3(t)$ (da equação 5.2, temos que $\bar{R}(t)^3 \sim t^\lambda$). Nesse caso, λ e ν deveriam possuir o mesmo valor. Dessa forma, os valores $\lambda = 0,639 \pm 0,004$ e $\nu = 0,70 \pm 0,03$ são consistentes com a interpretação física dos modelos. Na figura 5.4 podemos ver que para o raio médio, o modelo 5.2, com $\lambda = 0,64$, reflete a lei de potência do resultado apresentado pelos pontos experimentais ($\sim t^{0,2}$). Para N , contudo, temos que há uma inconsistência entre o modelo e a lei de potência observada nos pontos experimentais. Ao passo que o modelo 5.4 ajusta os pontos para uma lei de potência do tipo $N \sim t^{-0,7}$, a lei de potência seguida pelo resultado indica ser diferente ($N \sim t^{-0,5}$). Assim, apesar dos ajustes feitos por 5.2 e 5.4 serem coerentes entre si, há uma falta de auto-consistência entre a evolução de \bar{R} e N . Isso nos leva a supor que nem 5.3 nem 5.4 descrevem a evolução temporal do número de bolhas para um sistema sob atuação do amadurecimento de Ostwald.

O expoente ν determina o decaimento do número de bolhas. A previsão teórica diz que N decai com $N \sim t^{-1}$, o valor obtido para ν sugere que número de bolhas evolui com $N \sim t^{-0,7 \pm 0,03}$

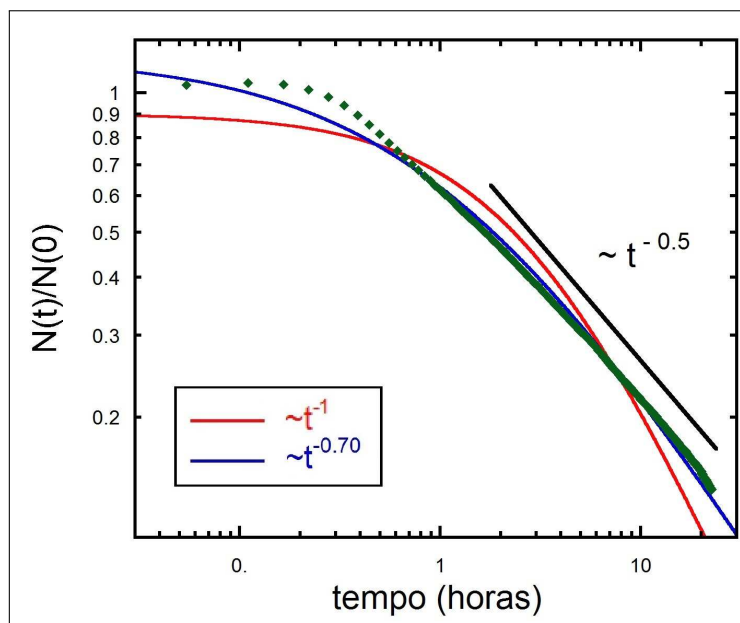


Figura 5.5: Evolução temporal do número de bolhas. Média sobre cinco repetições. O decaimento de N ajustado de acordo com a teoria LSW (vermelho) e de acordo com a proposta de ajuste experimental (azul). O valor do expoente obtido é $\nu = 0,70 \pm 0,03$. É evidente a discrepância entre a previsão teórica e o fato experimental.

para tempos longos. Ainda que nenhuma das curvas tenham se ajustado à todos os pontos do experimento, vemos que, após uma hora, o experimento segue, aparentemente, uma lei de potência com expoente $-0,5$. Ainda que haja inconsistência entre os modelos e o resultado, temos que o experimento apresenta um decaimento mais lento do que o previsto pela teoria LSW. Nesse sentido, assim como no caso do raio médio, pode-se supor que o sistema não se comporta como o previsto teoricamente, o que indicaria que a teoria não é completamente adequada para descrever o experimento. Sob outro ponto de vista, também seria razoável inferir que o experimento não alcançou o regime de validade da teoria. Esse resultado reforça o fato de que o regime do experimento, onde a evolução do número de bolhas segue $N \sim t^{-\nu}$, $\nu < 1$, é um regime transiente.

Tempos mais longos

A fim de investigar o comportamento do sistema para tempos mais longos foi realizado um experimento com evolução de cerca de 100h. O comportamento da fração volumétrica nesse regime, pode ser observado na figura 5.6. Novamente foi observado uma flutuação, porém não importante, da fração volumétrica ocupada pelas bolhas, variando de 0,28 a 0,36 ao longo de todo o experimento.

Os gráficos das figuras 5.7 e 5.8 mostram o comportamento do raio médio e do número de bolhas para um experimento com longa duração. A curva para o raio médio foi ajustada segundo as equações (5.1) e (5.2) e o gráfico apresenta uma comparação. Nesse caso, o valor do expoente de crescimento é $\lambda = 0,967 \pm 0,005$ o que implica que $\bar{R} \sim t^{0,322 \pm 0,002}$. O fato dos valores de \bar{R} oscilarem em torno da curva de ajuste evidencia o fato de que a estatística para tempos longos é prejudicada devido ao baixo número de bolhas. Comparando com o modelo LSW que prevê $\lambda = 1$ temos ao que parece o sistema alcançou o regime de validade da teoria LSW para

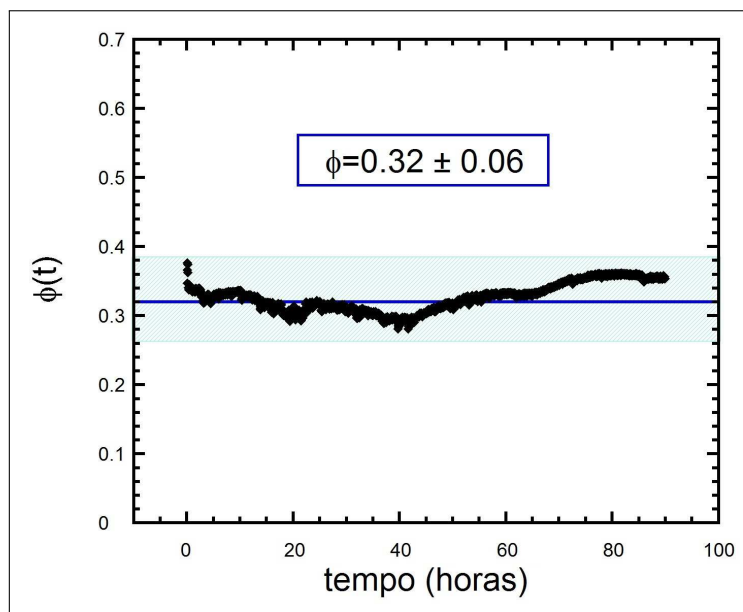


Figura 5.6: Fração de volume de gás das bolhas em função do tempo. A variação no valor de ϕ é pequena.

o amadurecimento de Ostwald. A figura apresenta também as leis de potência para $t^{0,18}$ e $t^{1/3}$ e olhando para as linhas de referência, é possível perceber que há um regime transiente em que o sistema evolui com $\bar{R} \sim t^{\lambda/3}$ com $\lambda < 1$.

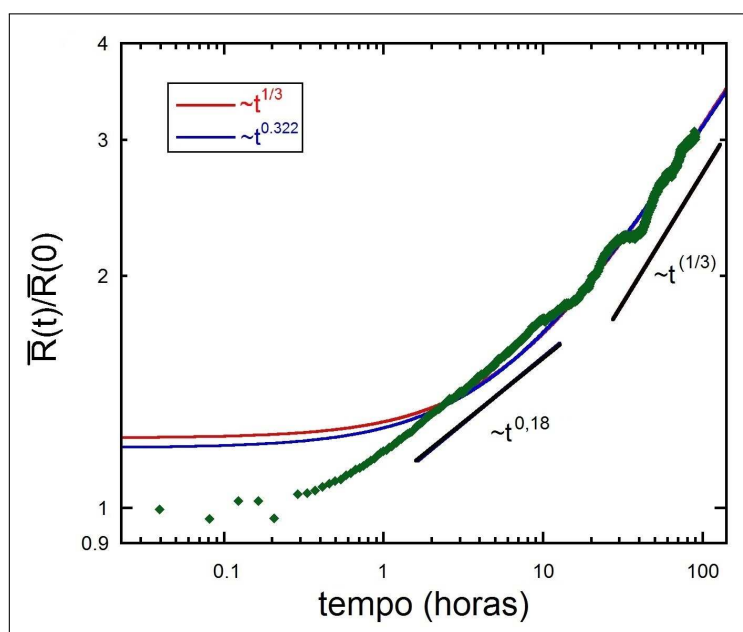


Figura 5.7: Evolução do raio médio \bar{R} para um experimento com cerca de 100 horas. A comparação entre o ajuste segundo a teoria LSW (vermelho) e o ajuste experimental proposto (azul) mostra que não há diferença significativa entre as duas abordagens. O valor do expoente obtido indica que $\bar{R} \sim t^{0,322 \pm 0,002}$. As linhas de referência, indicam que há um regime transiente em que $\bar{R} \sim t^{\lambda/3}$ com $\lambda < 1$.

Observando a evolução do número de bolhas, concluímos que a teoria LSW não descreve satisfatoriamente o fenômeno observado nos resultados experimentais. No ajuste segundo a equação (5.4) vemos que o expoente ν é ainda menor do que o previsto pela teoria. No gráfico

da figura 5.8 há uma comparação entre o ajuste proposto e o ajuste segundo a teoria LSW. Nesse caso, temos $\nu = 0,683 \pm 0,004$. A figura apresenta também as leis de potência para $t^{-0,42}$ e $t^{-0,68}$ e olhando para as linhas de referência, é possível perceber que bem como na evolução para o raio médio, há uma mudança de regime na lei do decaimento do número de bolhas. Todavia, nesse caso, o sistema não atinge o regime previsto pela teoria LSW ($N \sim t^{-1}$).

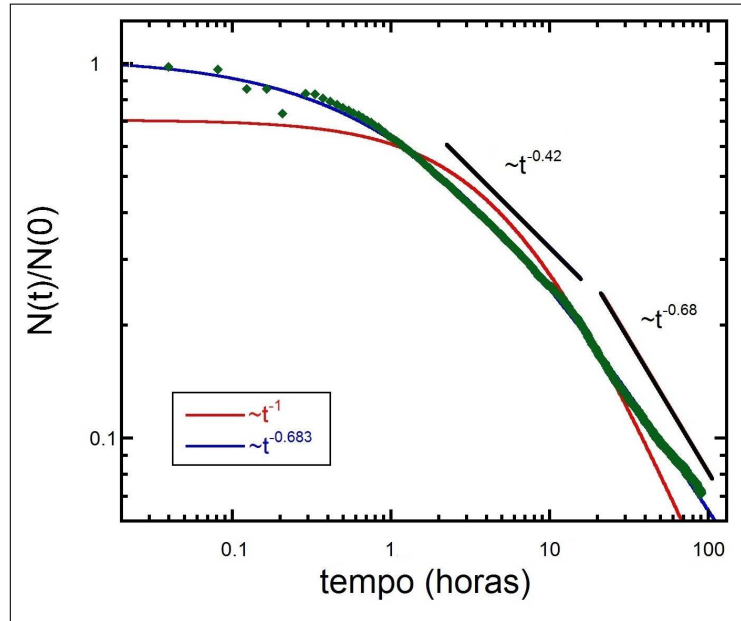


Figura 5.8: Evolução temporal do número de bolhas para cerca de 100 horas de evolução. Os ajustes comparam a previsão teórica (vermelho) com a proposta de ajuste experimental (azul). O valor obtido para o expoente indica que $N \sim t^{-0,7}$.

Temos assim que ainda que para tempos longos o raio médio parece seguir a previsão teórica, o número de bolhas continua caindo com um expoente menor do que o previsto. Como os valores do raio médio oscilam consideravelmente em torno de $\bar{R} \sim t^{0,32}$ seria necessário mais experimentos com tempos longos para investigar o comportamento dessas grandezas a fim de compreender se o sistema pode ser descrito pela teoria LSW mas se encontra em um regime transiente ou se a teoria é insuficiente para descrever a situação experimental.

5.1.2 Distribuição de tamanhos

Outra forma de investigar a atuação do amadurecimento de Ostwald na evolução das bolhas é através das distribuições dos tamanhos das bolhas $f(R, t)$ e sua evolução no tempo. Como apresentado no capítulo 2, a teoria LSW prevê uma forma final para a distribuição em um limite assintótico em que $\bar{R} \gg \bar{R}(0)$ em um sistema onde $\phi \rightarrow 0$ [31, 36]. Através da metodologia descrita no capítulo 4, conseguimos extrair das imagens obtidas, informações sobre os tamanhos das bolhas em cada instante de tempo e com isso conseguimos construir os gráficos para as distribuições dos raios das bolhas. Isso nos permite estudar as características da população de bolhas na câmara de confinamento e a evolução dessas características no tempo. O método desenvolvido permitiu medidas de qualidade com distribuições precisas e dados com baixa dispersão. Será avaliado a forma das distribuições e os momentos de maior ordem como assimetria e curtose.

A Figura 5.9 mostra a evolução da distribuição de tamanhos no tempo para um experimento com duração de 22 horas. No gráfico é evidente a atuação do amadurecimento de Ostwald. Com a evolução do tempo, a área em baixo da curva diminui consideravelmente. Vemos, também, que o pico da curva tem um deslocamento para a direita no eixo dos raios. A área abaixo da curva representa o número total de bolhas e o pico da curva está relacionado com o raio médio, ainda que o pico não coincida com o valor do raio médio. Assim, vemos que o número total de bolhas diminui ao passo que o raio médio aumenta. Esses resultados estão em acordo com os demais resultados e com o esperado qualitativamente para o amadurecimento de Ostwald.

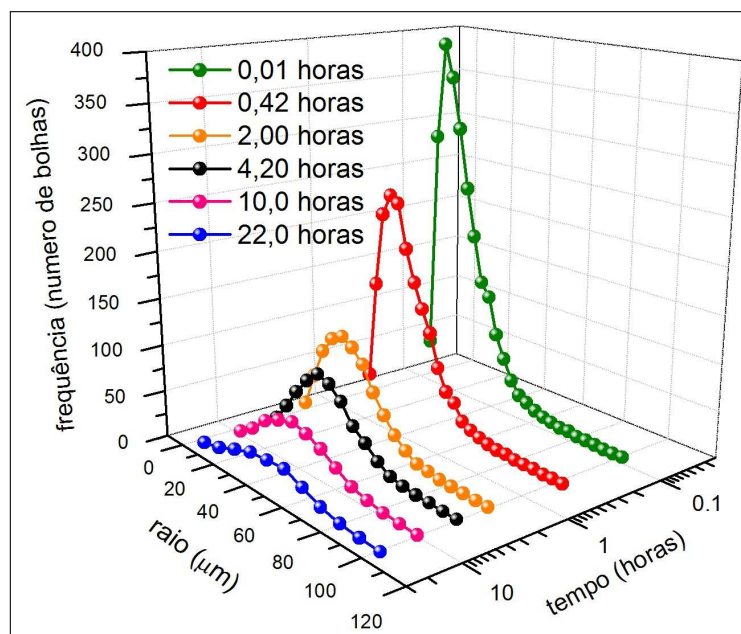


Figura 5.9: Evolução da distribuição de tamanhos ao longo do tempo. A diminuição da área abaixo da curva é devido a diminuição do número de bolhas no tempo, o deslocamento do pico da distribuição para a direita está associado ao aumento do raio médio.

O formato da distribuição permite entender a configuração dos tamanhos dos raios. Nesse sentido, uma distribuição cuja frequência esteja normalizada pelo número total de bolhas permite avaliar de forma mais clara o formato da distribuição, sobretudo comparando várias distribuições. Levando isso em consideração, a figura 5.10 mostra a evolução da distribuição normalizada para um experimento com duração de cerca de 90 horas.

Em 0,01 horas vemos uma curva típica para o início do experimento. Como mostrado no capítulo 4, o procedimento gera uma distribuição bastante assimétrica onde há um número muito grande de bolhas menores. Na figura 5.10 vemos que em 0,01 horas a maior parte das bolhas possui, por exemplo, raios menores que $20 \mu\text{m}$ tendo um número reduzido de bolhas com raio maior que $60 \mu\text{m}$. Conforme avança o tempo a distribuição se torna menos assimétrica e bem como pode ser visto de forma bastante evidente na curva referente a 10,0 horas, o número de bolhas menores diminui e começa a aparecer uma quantidade considerável de bolhas maiores que $60 \mu\text{m}$. Além disso, podemos ver que a distribuição se desloca para a direita no tempo, como efeito do crescimento do raio médio. Assim, vemos que de fato as bolhas menores estão alimentando as bolhas maiores, como era de se esperar para o amadurecimento de Ostwald. As

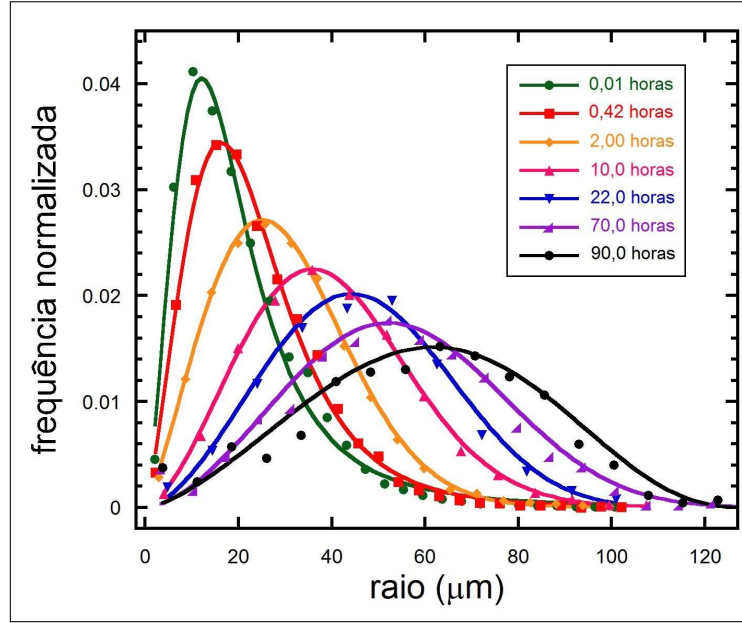


Figura 5.10: Evolução da distribuição de tamanhos ao longo do tempo. A diminuição da área abaixo da curva é devido a diminuição do número de bolha no tempo, o deslocamento do pico da distribuição está associado ao aumento do raio médio. As curvas são ajustadas segundo uma distribuição do tipo q-weibull.

curvas do gráfico da figura 5.10 foram ajustadas com a função de distribuição conhecida como q-weibull. Que pode ser escrita, para $q \neq 1$, como por [70]:

$$f(R; q, \lambda, \kappa) = \begin{cases} (2 - q) \frac{\kappa}{\lambda} \left(\frac{R}{\lambda}\right)^{\kappa-1} \left[1 - (1 - q) \left(\frac{R}{\lambda}\right)^{\kappa}\right]^{1/(1-q)}, & R \geq 0 \\ 0, & R < 0 \end{cases} \quad (5.5)$$

onde q e κ são parâmetros ajustáveis de forma e λ , parâmetro ajustável de escala. Para que a função seja válida, os parâmetros devem seguir algumas restrições, tais como: $q < 2$, $\kappa > 0$ e $\lambda > 0$ [70]. Em todos os ajustes, as restrições dos parâmetros são atendidas. O interessante dessa distribuição é que adequando os parâmetros é possível ajustar desde curvas mais assimétricas como a referente à 0,01 horas de experimento até curvas mais simétricas como a referente à 22, 70 e 90 horas. Podemos observar que mesmo para tempos longos o raio médio continua aumentando e o número de bolhas menores segue diminuindo conforme o sistema evolui sob efeito do amadurecimento de Ostwald. Bem como discutido, a teoria LSW prevê uma forma final de distribuição para tempos longos. Entretanto os resultados apontam para uma distribuição bem mais simétrica do que o previsto. A figura 5.11 mostra uma comparação entre a distribuição para 90 horas, com o ajuste segundo a equação (5.5) e a distribuição final prevista pela teoria LSW.

Os resultados referentes a distribuição de tamanhos são precisos e demonstram a atuação do amadurecimento de Ostwald nas bolhas de gás evoluindo no fluido em questão. Além disso, a análise está de acordo com os resultados para a evolução temporal do raio médio $\bar{R}(t)$ e do número de bolhas $N(t)$. Como foi mostrado, as distribuições para tempos maiores no sistema são bem mais simétricas do que o esperado para o amadurecimento de Ostwald segundo a

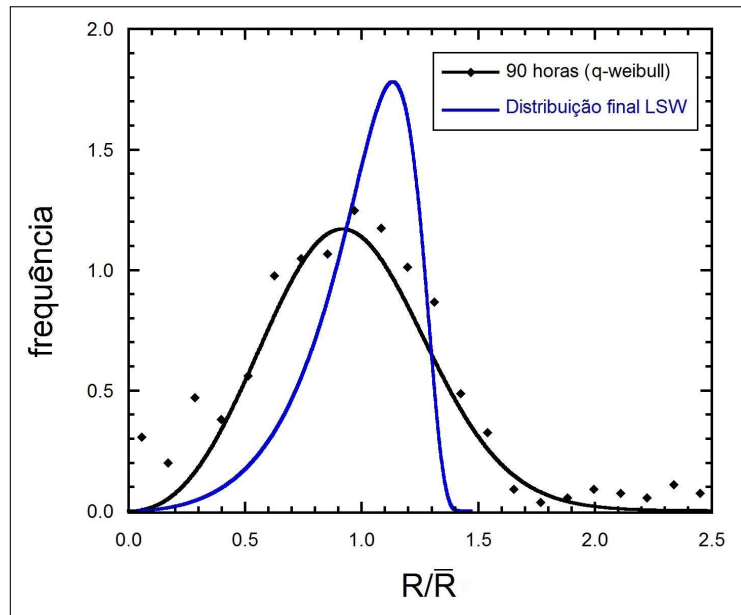


Figura 5.11: Comparação entre a distribuição para 90 horas de experimento (ajuste da função q-weibull) com a distribuição final prevista pela teoria LSW. Nota-se que a distribuição experimental é bem mais simétrica e apresenta bolhas com raios maiores do que a distribuição LSW.

teoria LSW. Essa divergência entre as distribuições experimentais e a teoria LSW é bastante conhecida na literatura [30,39,46–48,56], onde vemos que as distribuições experimentais são bem mais simétricas do que a distribuição do regime assintótico da teoria. Essa divergência entre a previsão teórica e os resultados experimentais, no que diz respeito às distribuições, podem estar relacionadas ao fato da teoria considerar um tempo muito longo. Conjectura-se que o experimento encontra-se em um regime transiente que ainda não atingiu o regime assintótico onde a teoria LSW seria plenamente válida.

Momentos da distribuição: assimetria e curtose

A assimetria e a distorção da distribuição, são representadas pelo terceiro e quarto momentos da distribuição conhecidos por assimetria e curtose. A assimetria está relacionada à simetria do gráfico da distribuição. Valores positivos para assimetria indicam que a distribuição é assimétrica de modo que a maior parte da área sob o gráfico está para valores maiores que o máximo da função, assimetria igual a zero quer dizer que a distribuição é perfeitamente simétrica e valores negativos indicam que a curva é assimétrica para a direita. A curtose está relacionada com o “achatamento” da curva. Curtose igual a zero indica que a curva possui “achatamento” como de uma distribuição gaussiana, maior que zero indica que a curva é mais concentrada em torno do valor máximo e valores negativos implicam que ela é mais achatada. A Figura 5.12 deixa mais claro a relação entre o momentos e a forma da distribuição.

Assim, podemos acompanhar os valores de assimetria e curtose no tempo para a evolução das bolhas. Esse resultado pode ser observado no gráfico da figura 5.13 que mostra a assimetria (em preto) e curtose (em azul) para o experimento de 100 horas de duração. É possível observar que os valores de assimetria e curtose diminuem a medida que o sistema evolui. Os resultados são coerentes pois a queda da curtose indica que a distribuição se torna menos aguda com o

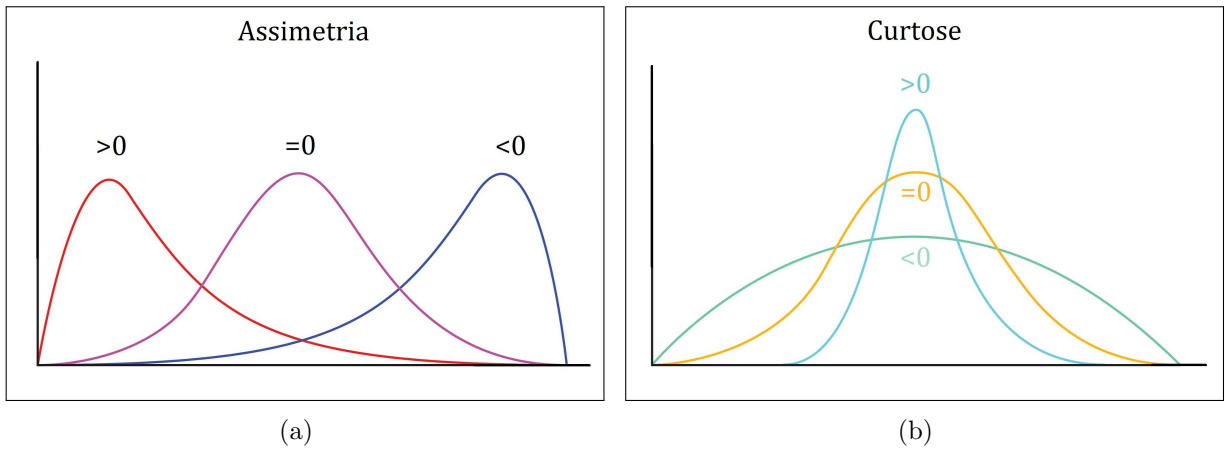


Figura 5.12: Terceiro e quarto momento de uma distribuição. Em (a) temos a relação do terceiro momento, chamado assimetria, com a forma da distribuição. Em (b) é apresentado a relação entre forma da distribuição e o quarto momento (curtose).

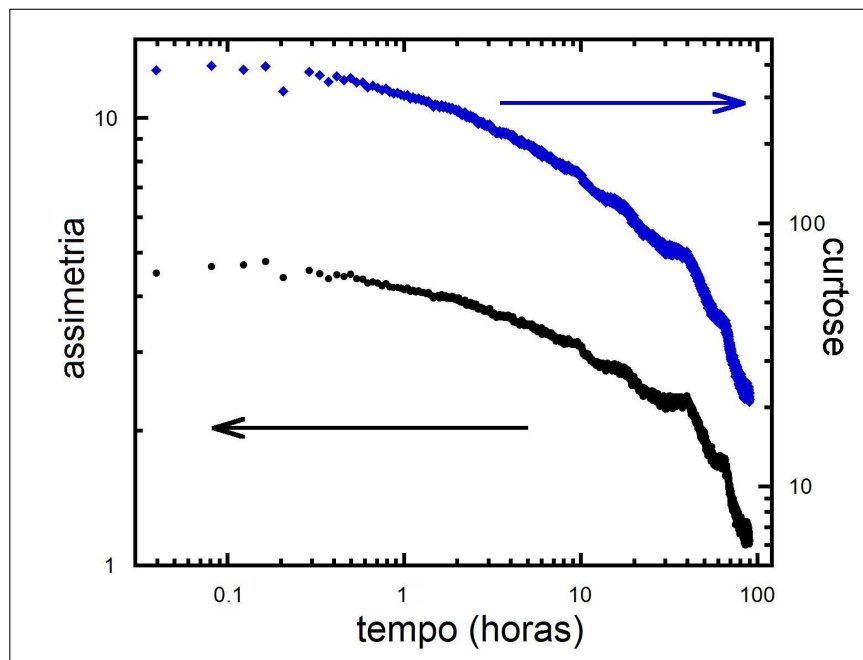


Figura 5.13: Assimetria e curtose em função do tempo para a evolução das bolhas. Os pontos em preto representam os valores de assimetria e os pontos em vermelho os de curtose. Os valores de assimetria está à esquerda e curtose à direita.

tempo e a diminuição da assimetria indica que a distribuição está se tornando mais simétrica com o tempo. Essa mudança pode ser observada graficamente com a figura 5.10. É interessante ressaltar que apesar das distribuições para tempos longos parecerem simétricas, os valores de assimetria mostram que a assimetria ainda é positiva nesse regime.

A lei de crescimento para os raios das bolhas segue, segundo a teoria LSW, a equação apresentada no capítulo 2 (equação (2.11)):

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\mathcal{D}}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad \text{com} \quad \Delta = \bar{C} - C_{\infty}. \quad (5.6)$$

Desse modo, temos um crescimento competitivo onde bolhas menores que o raio crítico ($R_c = \alpha/\Delta$) desaparecem e bolhas maiores crescem. Além disso, a taxa de variação do raio é maior, em módulo, para bolhas menores do que para bolhas maiores. Assim, é de se esperar que bolhas menores se dissolvam rapidamente e que as bolhas maiores sejam predominantes, uma vez que elas não crescem tão rápido. Assim a assimetria da distribuição deve diminuir, eventualmente até valores negativos, como ilustra a figura 5.12. Dessa forma, como a simetria deve diminuir, ao partir de valores positivos de simetria, a distribuição vai para assimetria zero, ou seja, nesse caso, inicialmente a distribuição torna-se mais simétrica. Apesar da teoria LSW prever uma distribuição final com assimetria negativa, trabalhos experimentais [39, 47, 48, 56] e descrições teóricas pós-LSW [30, 46] (como na figura 2.5) mostram que as distribuições reais ou em tempos menos avançados são bem menos assimétricas do que o esperado para a teoria LSW. O resultado aqui apresentado para a assimetria está de acordo com resultados anteriores e as previsões teóricas. No gráfico da figura 5.13 é possível notar que a assimetria cai acentuadamente a partir de 30 horas. Isso pode indicar que o sistema encontra-se em um regime transiente. Conforme mostra a figura 5.14, assumindo que a assimetria continue a diminuir conforme o gráfico da figura 5.13, a assimetria deve atingir valores negativos em aproximadamente 180 horas.

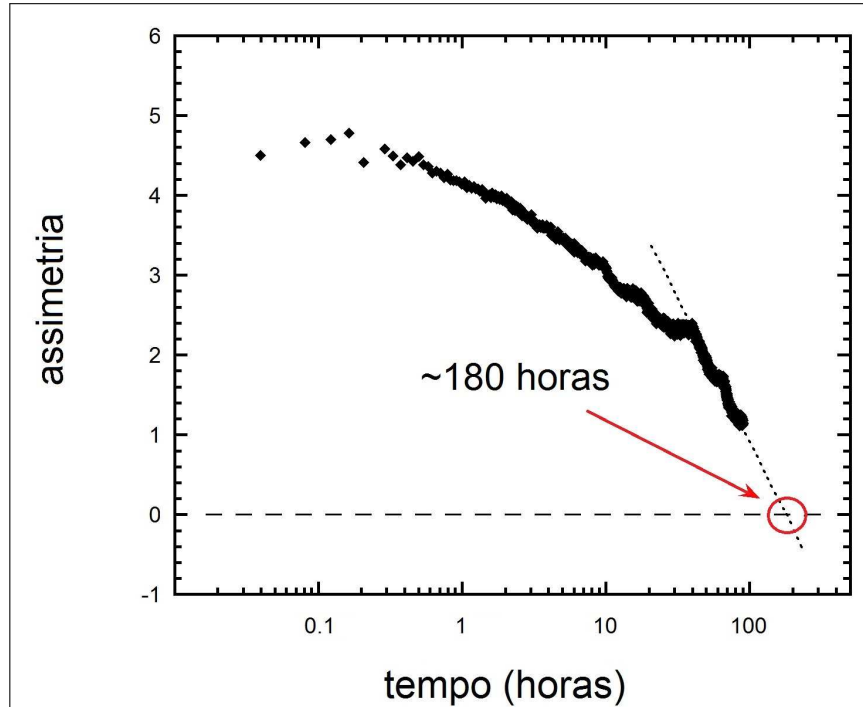


Figura 5.14: Assimetria em função do tempo com extrapolção indicando o possível instante de tempo onde a assimetria passaria a atingir valores negativos. Essa extrapolção indica que a função de distribuição se tornaria assimétrica para a direita após 180 horas de experimento.

Essa hipótese estaria de acordo com a conjectura de que o experimento encontra-se em um regime transiente, tal que o sistema estaria indo para um regime onde a teoria LSW seja válida.

Contudo, o número de bolhas $N(t)$ não apresentou o comportamento esperado. Além disso, não observou-se na literatura, até onde sabemos, experimentos onde a distribuição de tamanhos fosse tão assimétrica quanto a teoria LSW prevê [30, 39, 43, 46, 48]. Assim, apesar da extrapolação indicar que há um regime transiente, é possível que seja necessário uma outra descrição teórica para o sistema do experimento. Em trabalhos futuros, pode-se realizar experimentos ainda mais longos e verificar essa hipótese.

5.2 Evolução de bolhas de gás submetidas à um fluxo constante

Uma variação do experimento foi desenvolvida para investigar a influência da indução de um fluxo macroscópico da fase contínua na atuação do amadurecimento de Ostwald em bolhas de gás em um fluido. Para isso, utilizamos a montagem experimental e a metodologia descritos no capítulo 4 com a indução de fluxo utilizando uma bomba de seringa para injetar um dado volume da solução de trabalho na câmara de confinamento ao longo do experimento. A produção de bolhas e a análise de imagens foram realizadas da mesma forma que o experimento com fase contínua em repouso.

No experimento onde não há fluxo, as bolhas trocam gás entre elas de modo que há uma heterogeneidade de concentração das moléculas da fase gasosa solubilizada na fase líquida, que aparece naturalmente devido às diferenças dos raios das bolhas e, por consequência, diferenças das concentrações de equilíbrio em torno das bolhas. No entanto, o número total de moléculas dos gases no sistema é mantido constante no tempo. Com a imposição de um fluxo da fase contínua haverá uma fonte de moléculas da fase gasosa, realimentando o sistema, fazendo com que a concentração da fase gasosa no fluido seja constante. Após a produção da solução de trabalho é esperado um tempo mínimo de 24 horas para a utilização da mesma. Esse tempo faz com que a solução esteja em equilíbrio com o ar atmosférico em contato com ela e, portanto, que haja difusão do ar para a solução. Dessa forma, a solução de trabalho é uma fonte de moléculas de gás. A indução de um fluxo da câmara de confinamento faz com que haja a possibilidade das bolhas absorverem ou doarem gás não somente entre si mas entre a solução em fluxo.

Para que a indução de fluxo seja relevante para o fenômeno da difusão, é desejável que a velocidade do fluido em movimento seja maior que a velocidade de difusão das moléculas do gás no meio líquido. A velocidade de difusão de uma molécula que realiza um movimento browniano indo de uma bolha para outra à uma distância δ , em um meio com coeficiente de difusão \mathcal{D} , pode ser estimada por [24, 67]:

$$v_D = \frac{6\mathcal{D}}{\delta}. \quad (5.7)$$

Como visto na seção 4.2.4, o coeficiente de difusão do ar na solução de trabalho \mathcal{D}_G pode ser calculado, a partir da equação de Stokes-Einstein, comparando o coeficiente de difusão ar-água ($\mathcal{D}_{H_2O} = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$) e as viscosidades envolvidas ($\eta_{H_2O} = 1,003 \text{mPa}\cdot\text{s}$ e $\eta_G = 40,43 \text{mPa}\cdot\text{s}$) do seguinte modo:

$$\mathcal{D}_G = \frac{\eta_{H_2O}}{\eta_G} \mathcal{D}_{H_2O} \quad (5.8)$$

Esse cálculo nos permite obter o valor $\mathcal{D}_G = 4,96 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$. A distância média entre as bolhas é da ordem de $\delta = 10^{-3} \text{cm}$, o que nos leva a uma velocidade de difusão de cerca de $v_D = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{cm}/\text{s}$. Sabendo das dimensões da câmara de confinamento (8,0mm de largura, 35,0mm de comprimento e 1,0mm de altura) podemos obter¹ a velocidade de fluxo v_f e por consequência a vazão Q a ser submetida na câmara de confinamento para que a velocidade do fluido em fluxo seja da ordem ou maior que a velocidade de difusão. Os cálculos revelam que

¹conforme demonstrado na seção 4.2.4.

para que:

$$v_f \approx v_D \quad \Rightarrow \quad Q \approx 1\text{mL/h} \quad (5.9)$$

Apesar da bomba de seringa suportar vazões altas, como 1000 mL/h, por exemplo, realizar experimentos com vazões muito altas por um tempo longo, sem haver a necessidade de interromper o fluxo para a troca das seringas, requeria um aparato experimental mais sofisticado, com seringas com maior capacidade volumétrica, além de um volume grande da solução de trabalho. Considerando esses aspectos e levando esse resultado da equação 5.9, foram realizados experimentos com duas vazões:

(i) $Q_1 = 1,00\text{mL/h}$

(ii) $Q_8 = 8,00\text{mL/h}$.

Serão apresentados, portanto, resultados para o amadurecimento de Ostwald onde as bolhas estavam sujeitas às vazões Q_1 e Q_8 conforme apresentado. A figura 5.15 mostra a evolução temporal das frações volumétricas para as duas vazões. É notável que a indução de fluxo não alterou de forma efetiva o valor de ϕ ao longo do tempo nas duas vazões. Isso indica que apesar de haver uma fonte de moléculas de gás cuja velocidade é compatível com a velocidade de difusão, não houve transferência líquida de gás das bolhas para o meio e vice-versa. Mesmos sob essas condições o valor de ϕ se mantém-se aproximadamente constante ($\phi = 0.43 \pm 0.03$) ao longo do experimento.

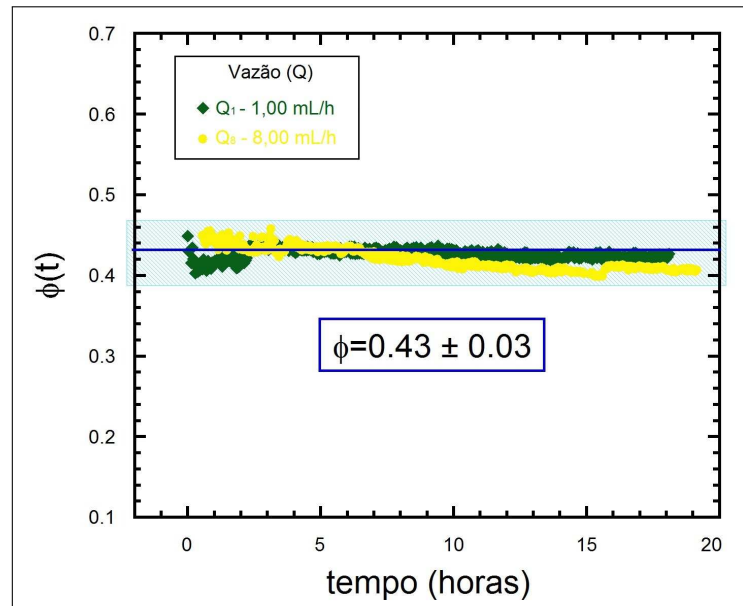


Figura 5.15: Fração volumétrica de gás contido nas bolhas em função do tempo para as vazões de 1,00mL/h e 8,00mL/h. A variação no valor de ϕ é pequena.

A indução de fluxo também não levou a nenhuma alteração significativa no que diz respeito a evolução do raio médio $\bar{R}(t)$. A figura 5.16 mostra a superposição de dois gráficos pra a evolução temporal do raio médio \bar{R} para as vazões Q_1 e Q_8 e da média sobre cinco experimentos sem a imposição de fluxo. As três curvas parecem seguir, como no caso do experimento com o fluido em repouso, uma lei de crescimento com $\bar{R} \sim t^{\approx 0.2}$.

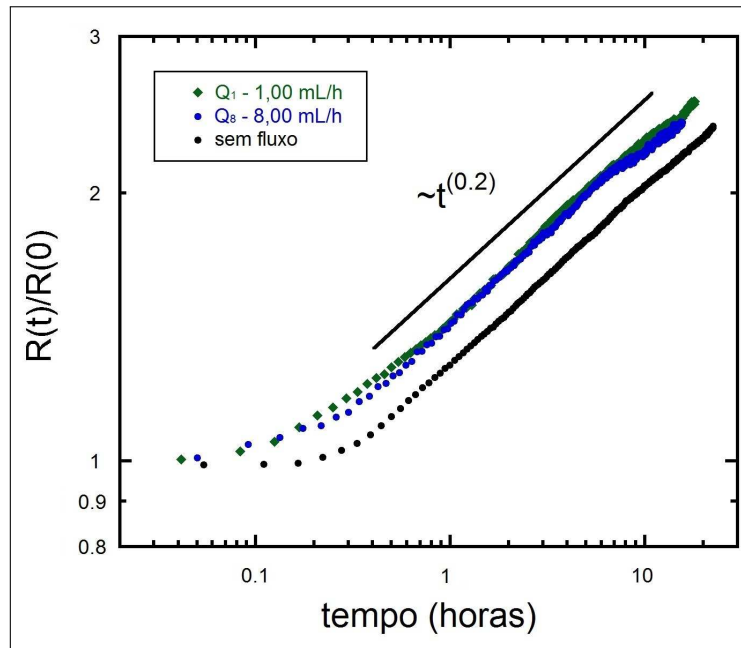


Figura 5.16: Evolução do raio médio \bar{R} para os experimentos com e sem fluxo. A comparação entre as curvas indica que não houve mudança significativa com a imposição de fluxo. As três curvas parecem seguir uma lei de crescimento do tipo $\bar{R} \sim t^{0.2}$.

Como pode ser visto, houve uma alteração significativa nos tempos iniciais, onde nos experimentos com fluxo há um crescimento mais acentuado. Para os tempos posteriores a 0,3 horas, as três curvas parecem seguir uma lei de crescimento com o mesmo expoente. Mesmo para a vazão que proporcionava uma velocidade de fluxo maior do que a velocidade de difusão ainda obtivemos um regime de crescimento próximo ao obtido no experimento com o fluido e repouso. No caso do fluido em repouso, realizando o ajuste segundo a equação 5.2, temos que o valor do expoente λ é $\lambda_{REP.} = 0.639 \pm 0.002$. Nos experimentos com vazão Q_1 e Q_8 obtivemos expoentes $\lambda_1 = 0.567 \pm 0.004$ e $\lambda_8 = 0.565 \pm 0.006$. Os dois expoentes possuem valores muito próximos e geram um crescimento do raio do tipo $\bar{R} \sim t^{0.2}$ inferior ao previsto pela teoria LSW $\bar{R} \sim t^{1/3}$ e igual ao experimento sem fluxo.

A figura 5.17 mostra a evolução do número de bolhas $N(t)$ para as duas vazões e para o experimento sem fluxo. Apesar do comportamento, no caso da imposição de fluxo, também divergir da teoria LSW, o comportamento não é significativamente diferente daquele em com o fluido em repouso. Os expoentes ν obtidos foram $\nu_1 = 0.63 \pm 0.01$ e $\nu_8 = 0.73 \pm 0.01$. Observa-se portanto, que para o experimento com $Q = 8,00$ mL/h houve um aumento no expoente, o que poderia ser uma indicação de que o sistema nesse caso se aproxima das condições da teoria LSW. Todavia, não há uma diferença significativa entre o expoente associado à vazão $\nu_8 = 0,73$ e o expoente do experimento sem fluxo $\nu = 0,69$. Não sendo possível chegar a uma conclusão prevista a esse respeito, fica evidente a necessidade de se repetir os experimentos e realizar medidas com vazões mais altas.

Considerando os aspectos apresentados, temos que a indução de fluxo, com as vazões aqui aplicadas, não promoveram uma mudança significativa na evolução do sistema de bolhas de gás sob atuação do amadurecimento de Ostwald. Assim, entende-se que as vazões as quais os

experimentos foram realizado não são suficientes para aproximar o experimento das condições da teoria LSW, ou ainda que a imposição de fluxo não promove nenhuma mudança na evolução dessas quantidades. Nesse sentido, seria interessante submeter o sistema a um fluxo cuja velocidade fosse alguma ordens de grandeza maiores que a velocidade de difusão para verificar até que ponto a indução de um fluxo macroscópico não altera a evolução do sistema.

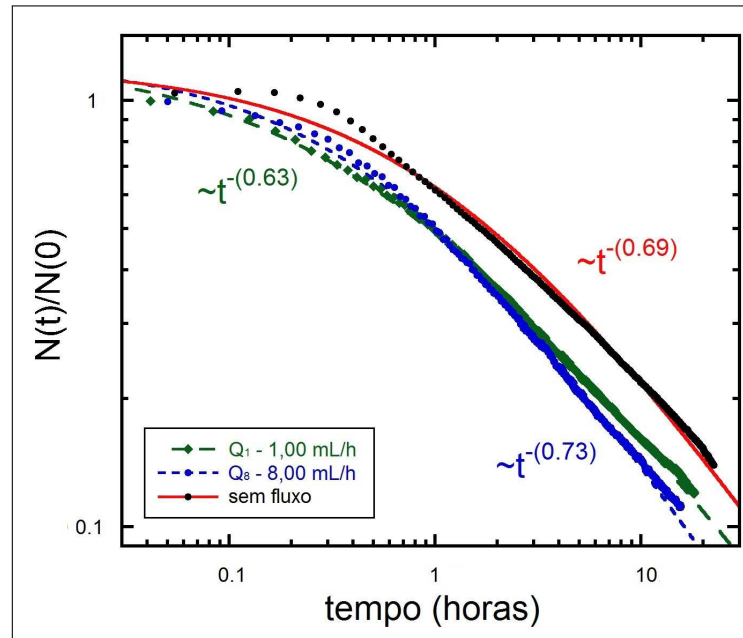


Figura 5.17: Evolução do número de bolhas $N(t)$ para os experimentos com e sem fluxo. A comparação entre os ajustes, mostram que há uma pequena diferença entre os expoentes de crescimento.

5.3 Evolução de bolhas de gás em confinamento com adição de surfactante

Por último, apresentaremos resultados da evolução de bolhas de gás em confinamento, sem fluxo macroscópico de fluido com adição de surfactante comercial a partir de adição da solução de surfactante e glicerina descrita no capítulo 4 como solução com surfactante. A adição do surfactante é feita antes da produção das bolhas e a escolha da quantidade de surfactante a ser adicionada deve ser feita de tal modo que não se produza bolhas demais, de modo a evitar a produção de espumas secas, isto é, aqueles em que a fase gasosa ocupa um volume maior que a fase líquida. Espumas secas possuem bolhas menos esféricas e estão sujeitas a outros fenômenos de crescimento tal como drenagem. Considerando isso, após colocar 10mL da solução de trabalho no béquer é adicionado 100 μL da solução com surfactante e em seguida a mistura é agitada por 10 segundos com o mixer-misturador. Considerando que a solução com surfactante possui 0,1%(V/V) de surfactante comercial em sua composição, temos que a solução com que produz-se bolhas nesse experimento tem menos de 0,001%(V/V) de surfactante. E apesar de parecer uma quantidade muito pequena de surfactante, veremos que já é suficiente para provocar mudanças significativas na evolução de bolhas de gás via amadurecimento de Ostwald.

A figura 5.18 mostra a superposição de 4 experimentos com duração de 24 a 35 horas com adição de surfactante. Diferente dos outros experimentos, nesse vemos uma não uniformidade no comportamento de ϕ . Todas as curvas apresentam um decrescimento de ϕ nos instantes iniciais seguido de um crescimento. Vemos ainda, que duas curvas (3 e 4) apresentam uma região de crescimento até um máximo, uma região de decrescimento seguidas por uma região onde ϕ é constante; vemos uma curva (1) com um crescimento acentuado, seguido por um platô onde ϕ segue aproximadamente constante, seguido por um declínio acentuado finalizando em uma região contante; e uma curva (2) que é crescente em todo o tempo após o decrescimento inicial comum a todas as curvas.

As previsões teóricas partem do suposto que ϕ se mantém constante ao longo da evolução. Sendo assim, um experimento que apresenta o comportamento tão variado para a fração volumétrica deveria apresentar um comportamento ainda mais imprevisível para a evolução do raio médio $\bar{R}(t)$ e número bolhas $N(t)$. Todavia, como pode ser observado no gráfico da figura 5.19 até um certo momento, todos os experimentos seguem a lei $\bar{R} \sim t^{1/3}$, que é o esperado pela teoria LSW. O gráfico apresenta uma comparação entre o ajuste proposto e a previsão LSW. Os valores dos expoentes para os experimentos 1, 2, 3 e 4 são $\lambda_1 = 1,103 \pm 0,009$, $\lambda_2 = 1,079 \pm 0,003$, $\lambda_3 = 1,026 \pm 0,005$ e $\lambda_4 = 1,001 \pm 0,005$, respectivamente. Com isso, conforme pode ser visto na figura 5.19, a previsão da teoria LSW (equação (5.1)) se ajusta aos pontos experimentos no intervalo onde o crescimento é uniforme. Isso mostra que apesar do comportamento inesperado em aproximadamente 10h, todos os experimentos apresentam um regime que a evolução do raio médio pode ser descrita pela teoria LSW. O experimento 2 (pontos vermelhos) apresenta o comportamento linearmente crescente para a fração volumétrica ϕ e cresce com $\bar{R} \sim t^{1/3}$.

O comportamento do número de bolhas $N(t)$ apesar de apresentar uma certa variação en-

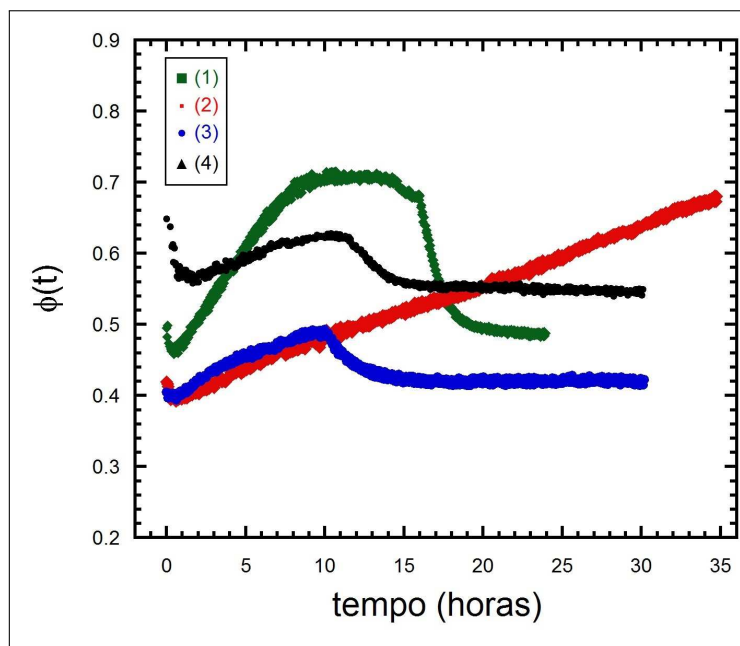


Figura 5.18: Fração volumétrica de gás contido nas bolhas em função do tempo para o experimento com adição de surfactante.

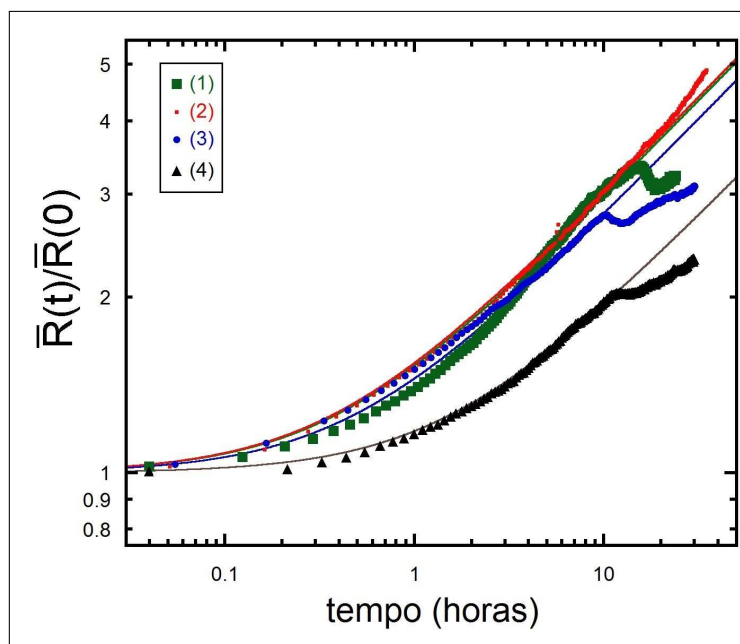


Figura 5.19: Evolução do raio médio \bar{R} para os experimentos com adição de surfactante. Para 3 das 4 curvas o raio apresenta uma queda repentina em torno de 10 horas de experimento. As linhas contínuas representam o ajuste segundo a equação (5.1).

tre os experimentos, foi a grandeza mensurada com comportamento mais concordante entre os experimentos e a mais uniforme ao longo do tempo. A figura 5.20 apresenta a superposição dos gráficos dos experimentos 1 a 4 para a evolução temporal do número de bolhas. O ajuste das curvas foi feito segundo o modelo proposto, dado pela equação (5.4). Apesar das curvas para o raio médio possuírem um regime onde $\bar{R} \sim t^{1/3}$, no que diz respeito a evolução do número de bolhas, nenhum experimento apresentou o resultado previsto teoricamente, isto é, $N \sim t^{-1}$. Os valores obtidos para os expoentes, a partir do ajuste com o modelo proposto, são: $\nu_1 = 0,88 \pm 0,01$, $\nu_2 = 0,72 \pm 0,01$, $\nu_3 = 0,63 \pm 0,01$ e $\nu_4 = 0,76 \pm 0,03$. A média dos expoentes é $\bar{\nu} = 0,74 \pm 0,04$

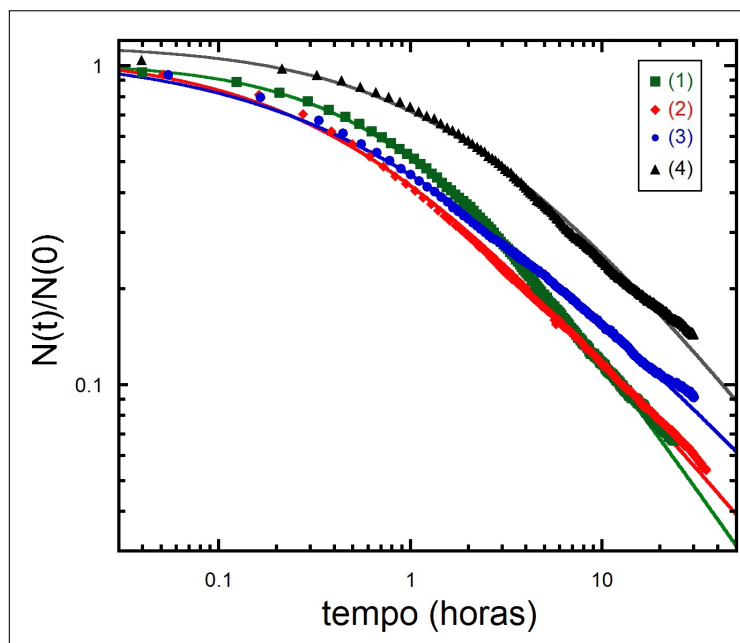


Figura 5.20: Evolução do número de bolhas $N(t)$ para os experimentos com adição de surfactante. As linhas contínuas representam o ajuste segundo a equação (5.4) e mostra que o comportamento da evolução de $N(t)$ diverge da teoria LSW. Os valores dos expoentes obtidos indicam que $N \sim t^{\approx -0,74}$.

o que nos leva a concluir que o crescimento do número de bolhas nos experimentos segue uma lei do tipo $N \sim t^{\approx -0,74}$.

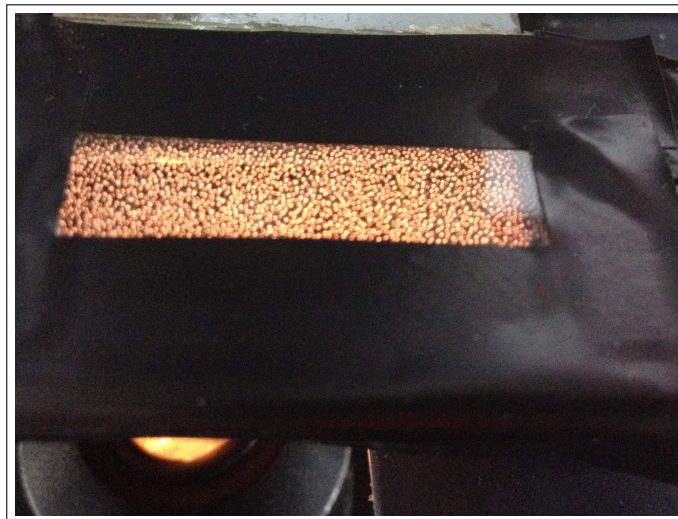
Dado o exposto, vemos que a adição de surfactante, ainda que em pouca quantidade proporcionalmente ($0,001\%(V/V)$), provoca mudanças significativas na evolução do sistema sob efeito do amadurecimento de Ostwald. A evolução da fração volumétrica é possui um comportamento diverso entre os experimentos, divergindo dos demais experimentos onde ϕ permanecia aproximadamente constante ao longo do tempo. As curvas para a evolução número de bolhas $N(t)$ apresentam comportamentos similares, mas ainda discordantes da teoria LSW. O raio médio $\bar{R}(t)$ parece seguir a lei de crescimento esperada pela teoria, todavia três dos quatro experimentos apresentados possuem uma mudança repentina no comportamento após 10 horas de experimento. A causa da mudança de comportamento é até então desconhecida.

Um comportamento singular na evolução do raio médio semelhante ao que aparece no presente trabalho foi observado no estudo do amadurecimento de Ostwald no crescimento de *clusters* de durante a cristalização de proteína [48] como discutido na seção 2.4.2. Streets e Quake [48] concluíram que esse comportamento tinha como causa o surgimento de um cristal cujo tamanho era duas ordens de grandeza maior do que os *clusters*. O raio médio dos *clusters* ($\sim 10^{-9}\text{m}$) seguia $\bar{R}(t) \sim t^{1/3}$ até o surgimento do macrocristal ($\sim 10^{-6}\text{m}$). Com a formação do cristal, este agia como um grande sorvedouro de partículas fazendo com que o *clusters* passasse a alimentar o macrocristal. A similaridade do comportamento encontrado nas bolhas estabilizadas com surfactante e nos *clusters* de proteína na referência [48] nos leva à conclusão que esse comportamento singular no crescimento de $\bar{R}(t)$ seria fruto de um sorvedouro de moléculas de gás, por exemplo, uma bolha de raio muito maior que as demais e que, eventualmente, possa ter aparecido na

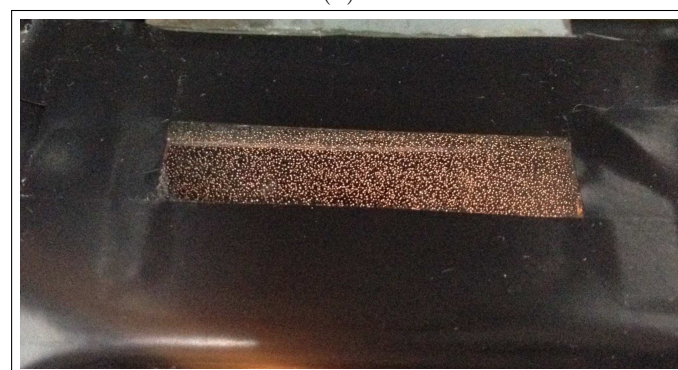
câmara de confinamento. Essa bolha teria de estar na câmara de confinamento, porém fora da região de aquisição de imagens para estar fora do cálculo da média. Essa conclusão foi descartada, pois não verificamos a presença de nenhuma bolha excepcionalmente grande na câmara de confinamento. A figura 5.21 mostra a câmara de confinamento após um certo tempo para três experimentos. É possível observar que não há nenhuma bolha de muito maior que as demais.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.21: Câmara de confinamento após um tempo do experimento. Percebe-se que não há no dispositivo nenhuma bolha muito maior que as demais.(a)Experimento 1 após cerca de 12 horas de experimento.(b)Experimento 2 após 35 horas de experimento.(c)Experimento 3 após cerca de 13 horas de experimento.

Como consequência do amadurecimento de Ostwald a energia interfacial diminui com o tempo, o que significa que a área total das bolhas diminui. Podemos conjecturar, portanto, que a diminuição da área provocaria uma redução do número de moléculas de surfactante em contato com a interface líquido-ar, aumentando, portanto, a concentração das moléculas de surfactante no meio contínuo. Isso promoveria uma possível formação de micelas na fase contínua que de alguma maneira estaria interferindo na difusão de gás entre as bolhas. Nesse caso, o pico observado na curva estaria associado com a chamada concentração micelar crítica (CMC) que, em resumo, é a concentração onde as moléculas de surfactante passam a se auto-organizar na forma de agregados nanométricos, que coincide com a concentração a partir da qual o recobrimento dessas mesmas moléculas na interface não é mais alterado com a adição de novas moléculas de surfactante na solução [71]. Em uma etapa posterior do trabalho, deseja-se estudar a influência da concentração micelar crítica na difusão de gás entre bolhas para, assim, estudar mais a fundo esse comportamento anômalo observado das curvas da evolução do raio médio das bolhas.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

6.1 Conclusões

Medidas experimentais foram feitas com o intuito de estudar a evolução de um conjunto de bolhas de gás sob influência do amadurecimento de Ostwald em um sistema da ordem de micrômetros (bolhas com raio entre 1-200 μm). Isso representa uma contribuição para o estudo do amadurecimento de Ostwald em sistemas líquido-gás, uma vez que há uma carência de trabalhos experimentais precisos que abordem esse problema. Além de realizar experimentos cujas condições iniciais são reprodutíveis, conseguimos acompanhar a evolução de um sistema constituído por cerca de 10000 bolhas por um tempo que varia de 24 a 100 horas realizando medidas do valor do raio médio, do número de bolhas, da fração volumétrica e outras grandezas a cada intervalo de aproximadamente 2 minutos. Essa precisão está refletida na qualidade dos dados, que são acurados, reprodutíveis e coerentes entre si.

Além disso, conseguimos construir um dispositivo de baixo custo para o confinamento das bolhas, bem como a mesa de deslocamento de forma a possibilitar a análise de um número grande de bolhas e acompanhar sua evolução temporal. O método desenvolvido permitiu realizar experimentos que exibem pouca ou nenhuma coalescência além de ter permitido estudar quase isoladamente o mecanismo de Ostwald. O aparato experimental construído se mostrou eficiente para a realização dos experimentos desse trabalho, mas podem ser utilizados para o estudo de outras soluções, emulsões ou espumas. A montagem para a indução do fluxo macroscópico bem como do controle da temperatura e a microscopia óptica aliada à análise de imagens, também se mostraram eficientes para a realização das medidas.

Foram monitorados por 20 a 100 horas a evolução temporal de um sistema com inicialmente 10000 bolhas, em três classes de experimento. A fração volumétrica ocupada pelas bolhas manteve-se praticamente constante ao longo do experimento, onde obtivemos um valor médio de $\bar{\phi} = 0,36 \pm 0,03$. Bem como esperado para o amadurecimento de Ostwald, observou-se nessa classe de experimento um crescimento do raio médio ao longo do tempo, bem como o decaimento do número de bolhas. Nos experimentos, vimos a evolução do raio médio, partindo de cerca de 18 μm a cerca de 60 μm em 100 horas de experimento. O número de bolhas, caiu de cerca de 10000 para aproximadamente 700 bolhas em 100 horas. No caso da evolução de bolhas em confinamento, o raio médio apresenta um comportamento com $\bar{R} \sim t^{\lambda/3}$, com $\lambda < 1$ para tempos

curtos e $\bar{R} \sim t^{\approx 1/3}$ para tempos mais longos. Ainda que para tempos longos, o raio médio do sistema parece evoluir conforme a previsão da teoria LSW, o número de bolhas $N(t)$, mesmo para experimentos com cerca de 100 horas de evolução, não pode ser descrito pelas previsões teóricas ($N \sim t^{-1}$). A função de distribuição de tamanhos $f(R, t)$ inicial ajustou-se bem com a função q-weibull, e evolui no tempo tornando-se cada mais mais simétrica. Após 100 horas de experimento, a distribuição é consideravelmente mais simétrica do que distribuição assintótica da previsão teórica. De forma geral observamos que o raio médio evolui com $\bar{R} \sim t^{\approx 0,20}$ em tempos mais curtos e $\bar{R} \sim t^{\approx 0,32}$ nos tempos maiores. O número de bolhas $N(t)$ evolui com $N \sim t^{\approx -0,70}$ segundo o ajuste feito $N \sim t^{\approx -0,50}$ para tempos mais curtos. Nesse sentido, temos que há duas possibilidades para o sistema. Uma delas é que a teoria LSW não é suficiente para descrever o comportamento do sistema. A outra é que as medidas foram realizadas em um regime transiente e que após um tempo maior, o sistema poderia atingir o regime de validade da teoria LSW.

No experimento com a indução de fluxo, vimos que em relação aos experimentos com o fluido em repouso não houveram mudanças significativas no que diz respeito a evolução temporal do raio médio ou do número de bolhas. Tanto o raio médio, quanto o número de bolhas evoluem mais lentamente do que o previsto pela teoria LSW e a fração volumétrica manteve-se aproximadamente constante nas duas vazões utilizadas, 1mL/h e 8mL/h. Nos experimentos realizados observamos também $\bar{R} \sim t^{\approx 0,2}$ e $N \sim t^{\approx -0,7}$ com $\phi(t) \approx 0,4$. A respeito disso, temos que ou a velocidade de fluxo não é alta o suficiente para que seja observado alguma influência, sendo necessário a realização de experimentos com vazões mais altas, ou talvez seria necessário experimentos mais longos para estudar a influência da indução de fluxo macroscópico na evolução das bolhas.

No experimento com adição de surfactante, a evolução do número de bolhas $N(t)$ apresentou um comportamento mais uniforme e não apresentou mudanças significativas em relação aos demais experimentos, ainda evoluindo de forma mais lenta ($N \sim t^{\approx -0,7}$) do que o previsto pela teoria LSW. O raio médio, no entanto, apresentou o peculiar comportamento de seguir a lei de crescimento conforme o esperado pela teoria ($\bar{R} \sim t^{1/3}$) até cerca de 10 horas de experimento. Após esse tempo, três das quatro repetições apresentaram uma mudança no comportamento da evolução raio médio apresentando um decréscimo repentino e inesperado. A respeito disso, conjecturamos que a causa desse comportamento poderia estar ligada à algum fenômeno que estivesse prejudicando o transporte de moléculas de gás entre as bolhas analisadas, como a formação de micelas das moléculas de surfactante. Nesse caso, a redução da interface ar-líquido promovida pelo amadurecimento de Ostwald poderia a aumentar a concentração de surfactante na superfície e, por consequência, no meio. Caso a concentração seja suficiente para a formação de micelas, essas poderiam provocar alguma alteração na mobilidade das moléculas de ar.

De forma geral, podemos dizer que em nossos experimentos observamos que o raio médio evolui com $\bar{R} \sim t^{0,2}$ para tempos curtos em experimentos sem adição de surfactante e $\bar{R} \sim t^{1/3}$ para tempos mais longos ou, no caso de experimentos com adição de surfactante, em tempos anteriores a 10 horas. O número de bolhas é ajustado por uma lei do tipo $N \sim t^{-0,7}$ em todos os experimentos observados, apesar dos pontos experimentais sugerirem uma evolução ainda mais lenta. Nos experimentos sem adição de surfactante a fração volumétrica mantém-se

aproximadamente constante ao longo o experimento. A adição de surfactante provoca mudanças consideráveis na evolução do raio médio e fração volumétrica, mas não parece alterar a lei da evolução do número de bolhas.

6.2 Perspectivas

Para melhorar a qualidade dos resultados apresentados, propomos a repetição dos procedimentos descritos e comparar os resultados obtidos afim de entender melhor o comportamento da evolução das bolhas e do amadurecimento de Ostwald. A repetição dos experimentos com o fluxo, sobretudo para tempos maiores e vazões maiores poderia deixar mais clara a influência do fluxo na evolução do sistema. Além disso, realizar medidas da tensão interfacial da solução com surfactante e obtenção da concentração micelar crítica (CMC) para o surfactante utilizado pode esclarecer a questão da influência da formação de miscelas no comportamento singular observado no raio médio. Espera-se ainda estudar sistemas em que a lei de crescimento seja comparável a dos experimentos, como o chamado crescimento por *pipe-diffusion*, que apresenta uma lei de crescimento para o raio médio com $\bar{R} \sim t^{1/5}$ [72].

Para melhorar o entendimento nossos resultados, o grupo do LMFFC já trabalha com a realização de simulações para reproduzir a evolução de um sistema com os mesmos parâmetros do experimento dadas as mesmas condições iniciais. O processo está em andamento e o resultado da simulação poderá ser comparado com um vídeo do experimento real feito a partir das imagens obtidas. A dinâmica e a estatística da simulação poderá ser comparada com os resultados experimentais enriquecendo os resultados e a comparação com os modelos previstos teoricamente.

Referências Bibliográficas

- [1] K. Małysa, “Wet foams: formation, properties and mechanism of stability,” *Advances in colloid and interface science*, **40**: 37–83 (1992).
- [2] C. M. Rocha, “O mecanismo de Ostwald na evolução de bolhas de gás em um fluido com parâmetros do sangue humano,” (2015), monografia (Licenciatura em Física), UFV (Universidade Federal de Viçosa), MG, Brasil.
- [3] J. R. Lindner, “Microbubbles in medical imaging: current applications and future directions,” *Nature Reviews Drug Discovery*, **3** (6): 527–533 (2004).
- [4] E. Stride e M. Edirisinghe, “Novel preparation techniques for controlling microbubble uniformity: a comparison,” *Medical & biological engineering & computing*, **47** (8): 883–892 (2009).
- [5] A. Devatine e M. Mietton-Peuchot, “A mathematical approach for oxygenation using micro bubbles: Application to the micro-oxygenation of wine,” *Chemical Engineering Science*, **64** (9): 1909–1917 (2009).
- [6] M. Ashokkumar *et al.*, “The ultrasonic processing of dairy products—An overview,” *Dairy science & technology*, **90** (2-3): 147–168 (2010).
- [7] D. A. Glaser, “Elementary particles and bubble chambers,” *Noble Lecture, December*, **12** (1960).
- [8] S. L. Jersey, R. A. Jesinger e P. Palka, “Brain magnetic resonance imaging anomalies in U-2 pilots with neurological decompression sickness,” *Aviation, space, and environmental medicine*, **84** (1): 3–11 (2013).
- [9] J. Conkin, “Evidence-based approach to the analysis of serious decompression sickness with application to EVA astronauts,” pp. 1–58 (2001).
- [10] D. J. Williams, “Bubble trouble: an introduction to diving medicine,” *Bja Cepd Reviews*, **2** (5): 144–147 (2002).
- [11] V. N. Kalentzos, “Cutis marmorata in decompression sickness,” *New England Journal of Medicine*, **362** (23): e67 (2010).
- [12] H. B. Newton, “Neurologic complications of scuba diving.” *American family physician*, **63** (11): 2211–2218 (2001).
- [13] A. E. Boycott, G. Damant e J. S. Haldane, “The prevention of compressed-air illness,” *Epidemiology & Infection*, **8** (3): 342–443 (1908).

- [14] B. Wienke, “Diving decompression models and bubble metrics: modern computer syntheses,” *Computers in biology and medicine*, **39** (4): 309–331 (2009).
- [15] D. E. Yount e C. M. Yeung, “Bubble formation in supersaturated gelatin: A further investigation of gas cavitation nuclei,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, **69** (3): 702–708 (1981).
- [16] D. E. Yount, “On the evolution, generation, and regeneration of gas cavitation nuclei,” *The Journal of the Acoustical Society of America*, **71** (6): 1473–1481 (1982).
- [17] R. S. Srinivasan, W. A. Gerth e M. R. Powell, “Mathematical model of diffusion-limited evolution of multiple gas bubbles in tissue,” *Annals of biomedical engineering*, **31** (4): 471–481 (2003).
- [18] O. M. Del Cima *et al.*, “Gas diffusion among bubbles and the DCS risks,” in “International Conference on Underwater Education ICUE 2017,” pp. 22–32, Long Beach-CA, USA (2017).
- [19] P. Chen, J. Sanyal e M. P. Duduković, “Numerical simulation of bubble columns flows: effect of different breakup and coalescence closures,” *Chemical Engineering Science*, **60** (4): 1085–1101 (2005).
- [20] M. J. Rosen e J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons (2012).
- [21] ESA/NASA e SOHO/LASCO, “Wet And Foam Drainage,” http://www.esa.int/spaceinimages/Images/2007/11/Wet_Foam_and_Drainage (2007), [Online, acessado em 08 Jan, 2018].
- [22] P. Epstein e M. S. Plesset, “On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, **18** (11): 1505–1509 (1950).
- [23] A. Fick, “Ueber diffusion,” *Annalen der Physik*, **170** (1): 59–86 (1855).
- [24] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Fluid mechanics*, by L.D. Landau and E.M. Lifshitz, Pergamon Press (1959).
- [25] J. A. Lasater, “Bubble point pressure correlation,” *Journal of Petroleum Technology*, **10** (05): 65–67 (1958).
- [26] R. Sander, “Modeling atmospheric chemistry: Interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles,” *Surveys in Geophysics*, **20** (1): 1–31 (1999).
- [27] M. Perez, “Gibbs–Thomson effects in phase transformations,” *Scripta materialia*, **52** (8): 709–712 (2005).
- [28] A. Baldan, “Review progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories,” *Journal of materials science*, **37** (11): 2171–2202 (2002).
- [29] D. Shin *et al.*, “Growth dynamics and gas transport mechanism of nanobubbles in graphene liquid cells,” *Nature communications*, **6**: 6068 (2015).

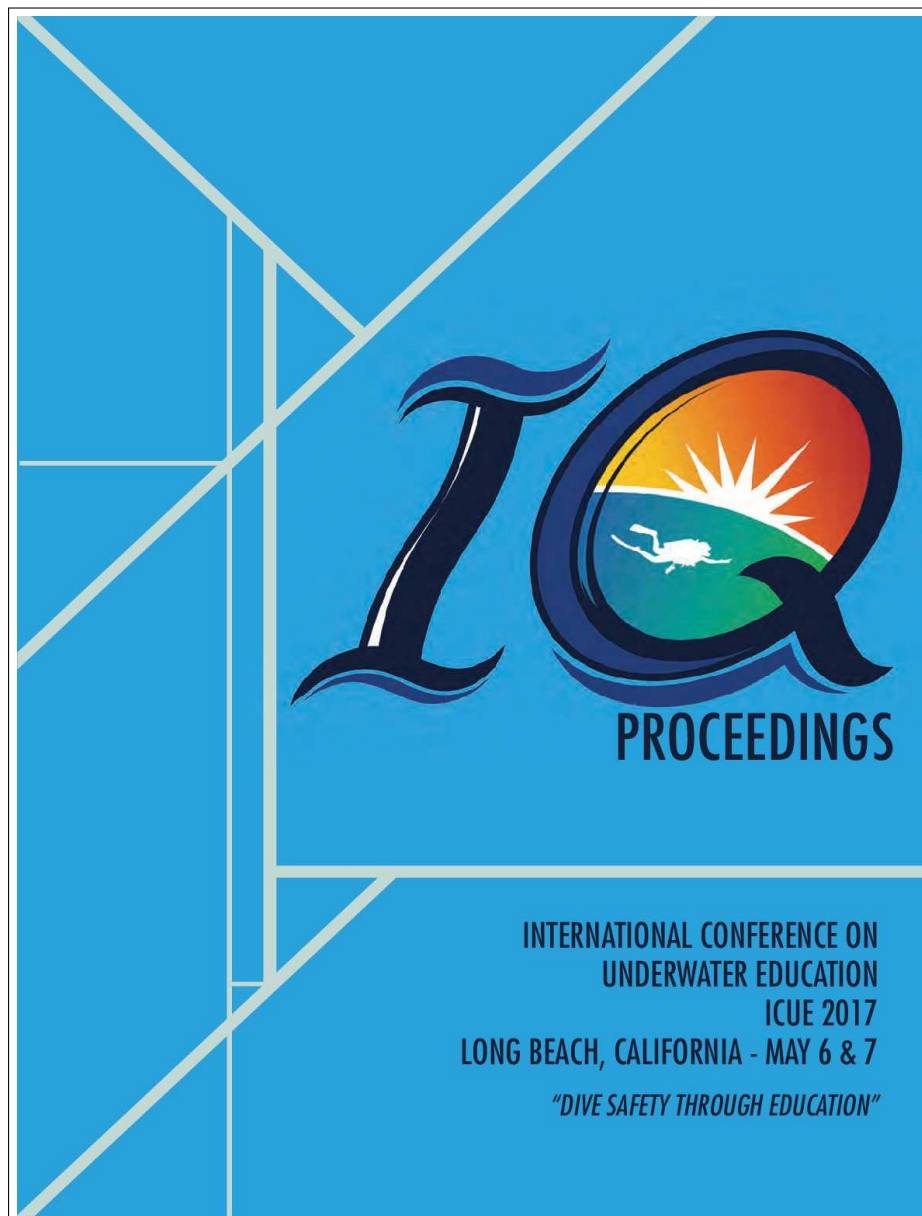
- [30] L. Ratke e P. W. Voorhees, Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing, Springer Science & Business Media (2013).
- [31] J. H. Yao, K. R. Elder, H. Guo e M. Grant, “Theory and simulation of Ostwald ripening,” *Physical review B*, **47** (21): 14110 (1993).
- [32] P. W. Voorhees, “Ostwald ripening of two-phase mixtures,” *Annual Review of Materials Science*, **22** (1): 197–215 (1992).
- [33] J. Van Houten, “A Century of Chemical Dynamics Traced through the Nobel Prizes. 1909: Wilhelm Ostwald,” *J. Chem. Educ*, **79** (2): 146 (2002).
- [34] W. Ostwald, “Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper,” *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **34** (1): 495–503 (1900).
- [35] C. Clarke, “The physics of ice cream,” *Physics education*, **38** (3): 248 (2003).
- [36] I. M. Lifshitz e V. V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions,” *Journal of physics and chemistry of solids*, **19** (1-2): 35–50 (1961).
- [37] C. Wagner, “Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung),” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **65** (7-8): 581–591 (1961).
- [38] P. W. Voorhees, “The theory of Ostwald ripening,” *Journal of Statistical Physics*, **38** (1): 231–252 (1985).
- [39] M. Marder, “Correlations and Ostwald ripening,” *Physical Review A*, **36** (2): 858 (1987).
- [40] P. W. Voorhees e M. E. Glicksman, “Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening—I. Theory,” *Acta metallurgica*, **32** (11): 2001–2011 (1984).
- [41] P. W. Voorhees e M. E. Glicksman, “Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening—II. Computer simulations,” *Acta Metallurgica*, **32** (11): 2013–2030 (1984).
- [42] M. E. Glicksman, K. G. Wang e S. P. Marsh, “Diffusional interactions among crystallites,” *Journal of crystal growth*, **230** (1): 318–327 (2001).
- [43] D. Fan, S. P. Chen, L.-Q. Chen e P. W. Voorhees, “Phase-field simulation of 2-D Ostwald ripening in the high volume fraction regime,” *Acta Materialia*, **50** (8): 1895–1907 (2002).
- [44] D. J. Horntrop, “Mesoscopic simulation of Ostwald ripening,” *Journal of Computational Physics*, **218** (1): 429–441 (2006).
- [45] S. G. Kim, “Large-scale three-dimensional simulation of Ostwald ripening,” *Acta materialia*, **55** (19): 6513–6525 (2007).
- [46] D. V. Alexandrov, “On the theory of Ostwald ripening: formation of the universal distribution,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, **48** (3): 035103 (2014).
- [47] Y. Liu, K. Kathan, W. Saad e R. K. Prud’homme, “Ostwald ripening of beta-carotene nanoparticles,” *Physical Review Letters*, **98** (3): 036102 (2007).

- [48] A. M. Streets e S. R. Quake, “Ostwald ripening of clusters during protein crystallization,” *Physical review letters*, **104** (17): 178102 (2010).
- [49] C. C. Yec e H. C. Zeng, “Synthesis of complex nanomaterials via Ostwald ripening,” *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (14): 4843–4851 (2014).
- [50] N. C. Bartelt, W. Theis e R. M. Tromp, “Ostwald ripening of two-dimensional islands on Si (001),” *Physical Review B*, **54** (16): 11741 (1996).
- [51] J. D. Ng *et al.*, “The crystallization of biological macromolecules from precipitates: evidence for Ostwald ripening,” *Journal of Crystal Growth*, **168** (1-4): 50–62 (1996).
- [52] N. C. Lautze, T. W. Sisson, M. T. Mangan e T. L. Grove, “Segregating gas from melt: an experimental study of the Ostwald ripening of vapor bubbles in magmas,” *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **161** (2): 331–347 (2011).
- [53] J. Lambert *et al.*, “Experimental growth law for bubbles in a moderately “wet” 3D liquid foam,” *Physical review letters*, **99** (5): 058304 (2007).
- [54] S. Tcholakova *et al.*, “Control of Ostwald ripening by using surfactants with high surface modulus,” *Langmuir*, **27** (24): 14807–14819 (2011).
- [55] L. P. Kadanoff, “More is the same; phase transitions and mean field theories,” *Journal of Statistical Physics*, **137** (5-6): 777 (2009).
- [56] A. Baldan, “Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the gamma'-precipitates in nickel-base superalloys Part II Nickel-base superalloys,” *Journal of materials science*, **37** (12): 2379–2405 (2002).
- [57] P. L. Redmond, A. J. Hallock e L. E. Brus, “Electrochemical Ostwald ripening of colloidal Ag particles on conductive substrates,” *Nano letters*, **5** (1): 131–135 (2005).
- [58] IUPAC-IUB, “The nomenclature of lipids,” *Chemistry and Physics of Lipids*, **21** (1-2): 159–173 (1978).
- [59] R. Christoph *et al.*, *Glycerol*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2000).
- [60] B. J. Berne e R. Pecora, *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*, Courier Corporation (2000).
- [61] J. Kestin, M. Sokolov e W. A. Wakeham, “Viscosity of liquid water in the range- 8 C to 150 C,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **7** (3): 941–948 (1978).
- [62] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer *et al.*, *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 1990, CRC press, Boca raton FL (1989).
- [63] G. P. Association *et al.*, *Physical properties of glycerine and its solutions*, Glycerine Producers' Association (1963).
- [64] E. Waring, “Problems concerning Interpolations. By Edward Waring, MDFRS and of the Institute of Bononia, Lucasian Professor of Mathematics in the University of Cambridge,” *Philosophical transactions of the royal society of London*, **69**: 59–67 (1779).

-
- [65] G. Vazquez, E. Alvarez e J. M. Navaza, “Surface tension of alcohol water+ water from 20 to 50. degree. C,” *Journal of chemical and engineering data*, **40** (3): 611–614 (1995).
- [66] M. Lance e J. Bataille, “Turbulence in the liquid phase of a uniform bubbly air–water flow,” *Journal of fluid mechanics*, **222**: 95–118 (1991).
- [67] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, 1905, Courier Corporation (1956).
- [68] T. J. Collins, “ImageJ for microscopy,” *Biotechniques*, **43** (1 Suppl): 25–30 (2007).
- [69] T. Ferreira e W. Rasband, “ImageJ user guide,” *ImageJ/Fiji*, **1** (2012).
- [70] S. Picoli Jr, R. S. Mendes e L. C. Malacarne, “q-exponential, Weibull, and q-Weibull distributions: an empirical analysis,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **324** (3-4): 678–688 (2003).
- [71] R. Pashley e M. Karaman, *Applied colloid and surface chemistry*, John Wiley & Sons (2005).
- [72] R. W. Cahn e P. Haasen, *Physical metallurgy*. vol. 1, North-Holland (1996).

Apêndice A

Artigo publicado nos proceedings da
Conferência Internacional - ICUE
2017



**Proceedings from the International Conference on Underwater Education
ICUE 2017, Long Beach, California – May 6 & 7
“Dive Safety Through Education”**

IQ 2017 Proceedings

- Walter Chin, Oswaldo Huchim – *Small Scale Artisanal Fishermen of the Yucatán Peninsula*
- Tec Clark – *Lead the Culture*
- Oswaldo M. Del Cima, Paulo C. Oliveira, César M. Rocha, Hallan S. Silva, and Alvaro V.N.C. Teixeira – *Gas Diffusion Among Bubbles and the DCS Risk*
- William K. Dolen, M.D. – *Lionfish Venom: Cardiovascular, Neuromuscular, Cytotoxic, and Immunologic Effects*
- Amie Hufton – *Just Add Water: Engaging College Students and Youth in Scuba Diving*
- Pasi Lammi – *Summary of the 3D Photogrammetry Presentation at ICUE 2017*
- Gareth Lock – *Why ‘Human Error’ is a Poor Term if we are to Improve Diving Safety*
- Dan Orr – *Diver Fatalities...Lessons Learned*
- B.R. Wienke and T.R. O’Leary – *Two Decades of Deep Stop Training*

Gas diffusion among bubbles and the DCS risk

Oswaldo M. Del Cima,* Paulo C. Oliveira, César M. Rocha, Hallan S. Silva, and Alvaro V.N.C. Teixeira
*Universidade Federal de Viçosa (UFV),
Departamento de Física - Campus Universitário,
Avenida Peter Henry Rolfs s/n - 36570-900 - Viçosa - MG - Brazil.*

We present some experimental and simulation results that reproduces the Ostwald ripening (gas diffusion among bubbles) for air bubbles in a liquid fluid. Concerning the experiment, there it is measured the time evolution of bubbles mean radius, number of bubbles and radius size distribution. One of the main results shows that, while the number of bubbles decreases in time the bubbles mean radius increases, hence, it follows that the smaller bubbles disappear whereas the – potentially dangerous for the diver – larger bubbles grow up. Consequently, this effect suggests a possible contribution of the Ostwald ripening to the decompression sickness, and if so, it should be pursued its implementation to the Reduced Gradient Bubble Model (RGBM) so as to build up dive tables and computer programs for further diving tests.

In memory of Randy Shaw and Sergio Viegas

I. INTRODUCTION

The formation of gas bubbles [1] – due to nucleation (homogeneous or heterogeneous) and tribonucleation, and their evolution (expansion or contraction), owing to decompression or compression, diffusion, counterdiffusion, coalescence and Ostwald ripening – in the blood and tissues of the human body can give rise to the decompression sickness (DCS). The Ostwald ripening mechanism consists in gas transfer from smaller bubbles to larger bubbles by diffusion in the liquid medium, consequently, the radii of larger bubbles increase at the expenses of decreasing radii of the smaller ones. It shall be presented the results of experiment and simulation which the Ostwald ripening is investigated for the case of gas (air) bubbles in a liquid fluid with some rheological parameters of the human blood. There, it has been measured and analyzed the time evolution of the bubbles mean radius, the number of bubbles and the radius size (frequency) distribution. At a fixed ambient pressure, namely, at the same “depth”, one of the main experimental results has been undoubtedly shown that, while the number of bubbles decreases in time the bubbles mean radius increases, meaning that the smaller bubbles disappear whereas the larger (potentially dangerous) bubbles grow up. This phenomenon may reveal a contribution of the Ostwald ripening effect to the decompression sickness risk during and after diving, suggesting, therefore, a deeper theoretical and experimental investigation. Beyond that, if the Ostwald ripening shows up as an important physiological effect, its implementation to the RGBM (Reduced Gradient Bubble Model) [1–3] for further diving tests should be pursued.

The outline of this presentation is as follows. In Section II and Section III, there are introduced the macroscopic

and microscopic processes of bubble formation, respectively. The processes of bubble evolution are presented in Section IV, and the physiological consequences of bubble formation and evolution – the decompression sickness – are introduced in Section V. Section VI introduces and discusses theoretical aspects of the Ostwald ripening phenomenon for gas bubbles in a liquid. The experiment, its apparatus and the result analysis are presented in Section VII. In Section VIII, some preliminary results of the finite element simulation for one bubble, three, five and fifty bubbles are introduced. The conclusions and perspectives are left to Section IX.

II. MACROSCOPIC MECHANISMS OF BUBBLE FORMATION

A. Cavitation

Cavitation is the process of rupturing a liquid by decreasing the pressure at roughly constant temperature – quasi-isothermal process (FIG.1).



FIG. 1. Cavitation [4].

B. Boiling

Boiling is the process of rupturing a liquid by increasing the temperature at roughly constant pressure – quasi-isobaric process (FIG.2).

* oswaldo.delcima@ufv.br (NAUI Instructor #48926)



FIG. 2. Boiling [5].

III. MICROSCOPIC MECHANISMS OF BUBBLE FORMATION

A. Nucleation

Nucleation is a process of stochastic nature (microscopic fluctuations) that initiates the formation of new phase or structure.

1. Homogeneous

Bubbles nucleate inside the bulk phase of a gas, liquid or solid (FIG.3).

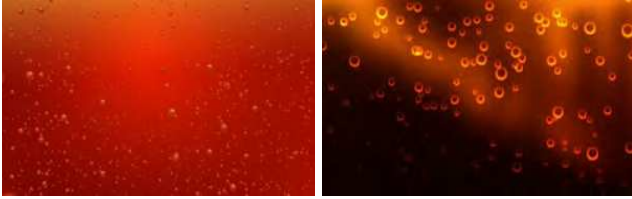


FIG. 3. Homogeneous nucleation [6].

2. Heterogeneous

Bubbles nucleate upon liquid-solid, gas-liquid or gas-solid, interfaces (FIG.4).



FIG. 4. Heterogeneous nucleation [7].

B. Tribonucleation

Tribonucleation is a gas microbubble formation process due to the relative movement among the liquid, contain-

ing dissolved gas, and a solid surface (FIG.5).

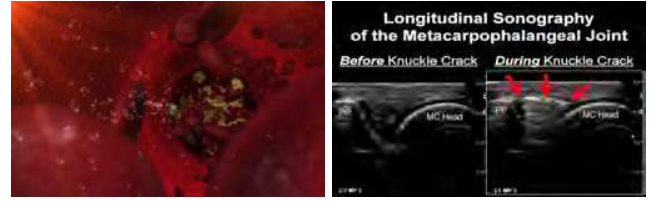


FIG. 5. Tribonucleation [8].

Bubble Formation

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{nucleation} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{homogeneous} \\ \text{heterogeneous} \end{array} \right. \\ \text{tribonucleation} \end{array} \right.$$

IV. MECHANISMS OF BUBBLE EVOLUTION

A. Decompression or compression

Decompression (compression) is the process of decreasing (increasing) of the ambient pressure (FIG.6).



FIG. 6. Bubbles decompression [9].

B. Coalescence

Coalescence is the fusion process of two or more bubbles. (FIG.7).

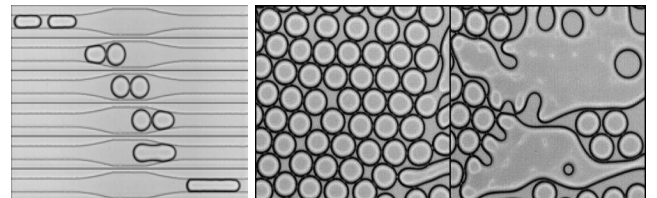


FIG. 7. Bubbles coalescence [10].

C. Diffusion

Diffusion is the flow of substance (atoms or molecules) from regions of higher concentration to regions of lower concentration (FIG.8).



FIG. 8. Diffusion [11].

D. Isobaric counterdiffusion

Isobaric counterdiffusion is the diffusion of different gases into and out of tissues while under a constant ambient pressure [12, 13]. When in diving, with multiple inert gases, and performing an isobaric gas mix switch, the inert components of the initial mix breathed by the diver begin to off-gas the tissues, whereas the inert components of the second mix begin to in-gas the tissues. “There is no change in pressure and the gases are moving in opposite directions, this is called *isobaric counterdiffusion*” [14].

E. Ostwald ripening

In 1896, Wilhelm Ostwald has verified a phenomenon that small crystals (sol particles) dissolve and redeposit onto larger crystals (sol particles) [15], which is called Ostwald ripening (FIG.9). Later on, it has been already observed the Ostwald ripening among gas bubbles in liquid fluids, namely, gas transfer from smaller bubbles to larger bubbles (FIG.10).

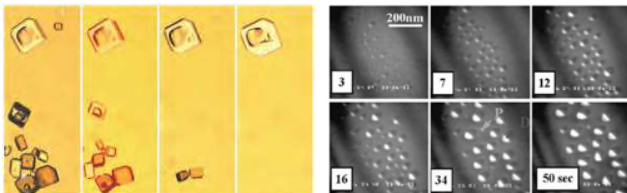


FIG. 9. Ostwald ripening: crystals and sol particles [16].

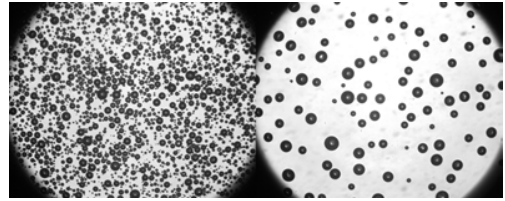


FIG. 10. Ostwald ripening: gas bubbles in a liquid fluid.

Bubble Evolution

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{present on } \textit{deco} \text{ models} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{decompression/compression} \\ \text{diffusion} \\ \text{isobaric counterdiffusion} \end{array} \right. \\ \text{absent on } \textit{deco} \text{ models} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{coalescence} \\ \textit{Ostwald ripening} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

V. DECOMPRESSION SICKNESS

One of the hazards that divers, astronauts, aviators and compressed air workers, are subjected while under hyperbaric (or hypobaric) conditions, submitted to compression and decompression, is the decompression sickness (DCS) [17]. These gas bubbles injuries, that trigger the decompression sickness, are due to the formation and evolution of intravascular and extravascular gas (N_2 , He, O_2 , CO_2 , H_2O vapour) bubbles (FIG.11). The collective insult of the gas bubbles to the body shall produce primary effects to the tissues which are directly insulted, further, the secondary effects can jeopardize the function of a wide range of tissues, therefore, compromising body’s health, may even lead to its death. Decompression sickness is recognized by means of the signs and the symptoms exhibited by the body, just as its classification: Type 1 and Type 2. Type 1 DCS are usually characterized by mild cutaneous or skin symptoms, and musculoskeletal pain. Type 2 DCS symptoms are more severe, and they are typically split in three categories: cardiopulmonary, inner ear and neurological.

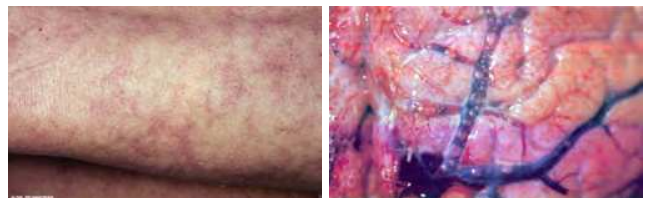


FIG. 11. Gas bubbles injuries: decompression sickness [18].

VI. OSTWALD RIPENING: GAS BUBBLES IN A LIQUID FLUID

Smaller bubbles might *feed* larger bubbles – the phenomenon of Ostwald ripening is ought to gas transfer from smaller bubbles to larger bubbles by diffusion in the liquid medium, provoking the radii increasing of larger bubbles at the expenses of decreasing radii of the smaller ones. (FIG.12).

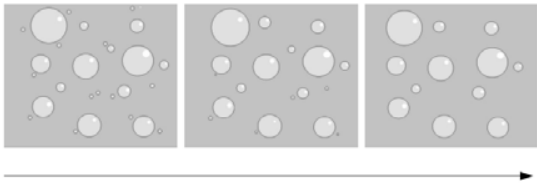


FIG. 12. Time evolution of gas bubbles in a liquid fluid.

The behaviour – of a single spherical gas bubble at rest in a liquid fluid – can be partially described by the Young-Laplace equation [19]:

$$\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{out}} = \frac{2\gamma}{r}, \quad (1)$$

where r is the bubble radius, γ the surface tension and, P_{in} and P_{out} are the pressure inside (gas) and outside (liquid) the bubble, respectively. It shall be stressed that, from the Young-Laplace equation (1), the gas bubble inner pressure (P_{in}) is always greater than the outer pressure (P_{out}), moreover, the smaller the bubble radius (r) the greater the pressure inside (P_{in}) the bubble for a fixed ambient (outside) pressure (P_{out}).

Now, what could happen if there were two gas bubbles, with different radii, into the liquid (FIG.13)?

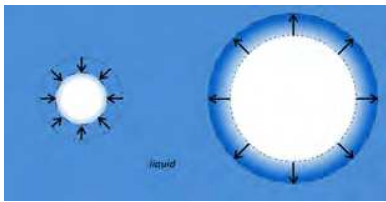


FIG. 13. Two gas bubbles with different radii in a liquid fluid.

Young and Laplace get the answer! Bearing in mind the Young-Laplace equation (1) for the two bubbles, it follows that:

$$P_r = P_{\text{amb}} + \frac{2\gamma}{r} \quad \text{and} \quad P_R = P_{\text{amb}} + \frac{2\gamma}{R}, \quad (2)$$

where r and R are de radii of the smaller and greater bubbles ($r < R$), respectively, the ambient (liquid) pressure is P_{amb} , whereas P_r is the inner pressure of the smaller bubble, and P_R the inner pressure of the greater one. Therefore, it can be concluded from (2) that, since

$r < R$, then $P_r > P_R$, consequently, owing to the gradient pressure between the two bubbles, and by assuming a fixed ambient pressure (diver at a fixed depth – $P_{\text{amb}} = \text{constant}$), it stems – gas flow from the smaller to the larger bubble – the Ostwald ripening.

Dispersed throughout the body (inside tissues and blood) of a diver, astronaut, aviator or compressed air worker, there is a huge amount of gas (N_2 , He, O_2 , CO_2 , H_2O vapour) bubbles whose radii vary from $10^{-1}\mu\text{m}$ to $10^2\mu\text{m}$. The evolution of these gas bubbles is quite complicated since it involves altogether, compression/decompression, diffusion, isobaric counterdiffusion, coalescence, Ostwald ripening and besides other more complex phenomena, therefore, experimental, theoretical and computational attempts to investigate, understand and describe such kind of complex system are herculean tasks.

VII. OSTWALD RIPENING: THE EXPERIMENT

One of the main purpose of this work is to investigate and describe experimentally¹ the Ostwald ripening for gas bubbles [20] – the phenomenon of gas diffusion among bubbles – in a liquid with some rheological parameters (density, surface tension and viscosity) as close as to the human blood [3]:

$$\begin{aligned} \text{density} &\longrightarrow 1,00 \leq \rho_{\text{blood}} \leq 1,15 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}, \\ \text{surface tension} &\longrightarrow 15 \leq \gamma_{\text{blood}} \leq 80 \text{ (mN m}^{-1}\text{)}, \\ \text{viscosity} &\longrightarrow 1,00 \leq \eta_{\text{blood}} \leq 4,00 \text{ (mPa s)}. \end{aligned} \quad (3)$$

The physical quantities adopted, in order to describe the time evolution of the whole system consisting of air bubbles in a liquid solution (v/v) – 75% glycerol + 25% H_2O (deionized) – confined in a (bubbles) chamber (FIG.14), are: mean bubble radius ($\bar{R}(t)$), number of bubbles ($N(t)$), radii (frequency) distribution ($f(R, t)$) and radii normalized (probability) distribution ($p(R, t)$).



FIG. 14. Air bubbles confined in a chamber.

The experiment apparatus includes an optical microscope (10x lense), a B&W camera coupled to the microscope and connected to a computer, a bubbles chamber

¹ The experiments were held at the Laboratory of Microfluidics and Complex Fluids of the Department of Physics.



FIG. 15. Experimental apparatus.

attached to a displacement table controlled by the computer (FIG.15), also, there is a mixer used to produce (by cavitation) the air bubbles in the liquid solution, prior to injection into the bubbles chamber (FIG.14).

The liquid solution (v/v) used in the experiment contains 75% of glycerol and 25% of deionized water, which exhibits the following measured rheological parameters:

$$\begin{aligned} \text{density} &\rightarrow \rho_{\text{exp}} = (1,17 \pm 0,01) \text{ g cm}^{-3}, \\ \text{surface tension} &\rightarrow \gamma_{\text{exp}} = (65,3 \pm 0,01) \text{ mN m}^{-1}, \\ \text{viscosity} &\rightarrow \eta_{\text{exp}} = (34,530 \pm 0,002) \text{ mPas}, \end{aligned} \quad (4)$$

at 25°C room temperature. It shall be noticed that, in order to set apart (experimentally) the Ostwald ripening from other effects, namely, by reducing potential coalescence among air bubbles and also by avoiding their dislocations (FIG.16), the liquid solution viscosity, η_{exp} (4), had to be fixed one order of magnitude greater than the mean blood viscosity, η_{blood} (3).

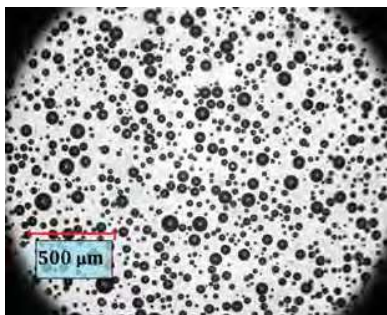
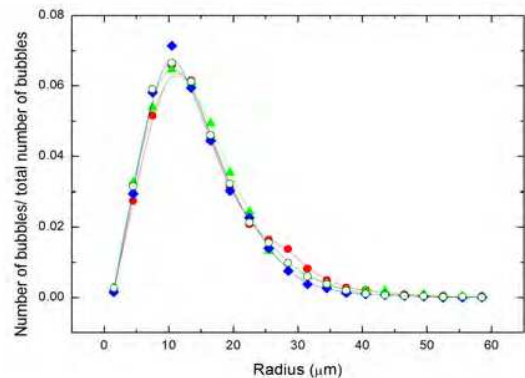
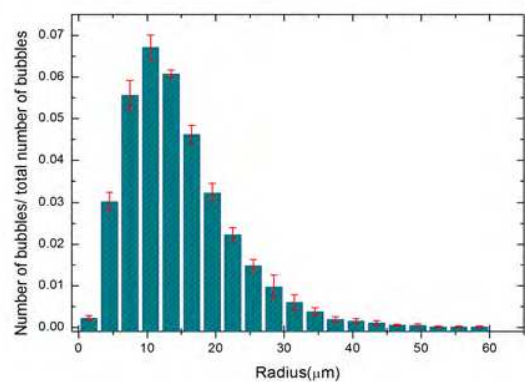


FIG. 16. Air bubbles: microscope focus.

The experiment runs for four samples of air bubbles in the liquid solution, 75% of glycerol and 25% of deionized water (v/v). The initial radii normalized distribution ($p(R, 0)$) – defined by the ratio among the number of bubbles with radius R (the radii distribution $f(R, 0)$) and the total number of bubbles ($N(0) \sim 10^4$) at instant zero (0h) – of the four samples analyzed, validates the reproducibility of the experiment (FIG.17).



(a)



(b)

FIG. 17. Reproducibility: (a) the initial radii normalized distribution ($p(R, 0)$) for the four samples; (b) the respective histogram with error bars.

The radii (frequency) distribution as a function of time ($f(R, t)$) is acquired analyzing² the images taken by the B&W camera (coupled to the microscope) at different zones of the bubbles chamber – which are reached through the displacement table controlled by the computer. When the acquisition of the images by the B&W camera and the subsequent bubbles radii measurement, the radii (frequency) distribution ($f(R, t)$) and the radii normalized (probability) distribution ($p(R, t)$) were obtained at the time instants: 0h, 1h, 5h and 14h (FIG.18 and FIG.19). In what concerns the bubbles time evolution, it can be deduced, from FIG.18 and FIG.19, that the number of bubbles ($N(t)$) decreases whereas mean bubble radius ($\bar{R}(t)$) increases, which shall be proved below.

² The software used to treat the pictures, so as to measure the radii of the bubbles, was the open source image processing **ImageJ** [21].

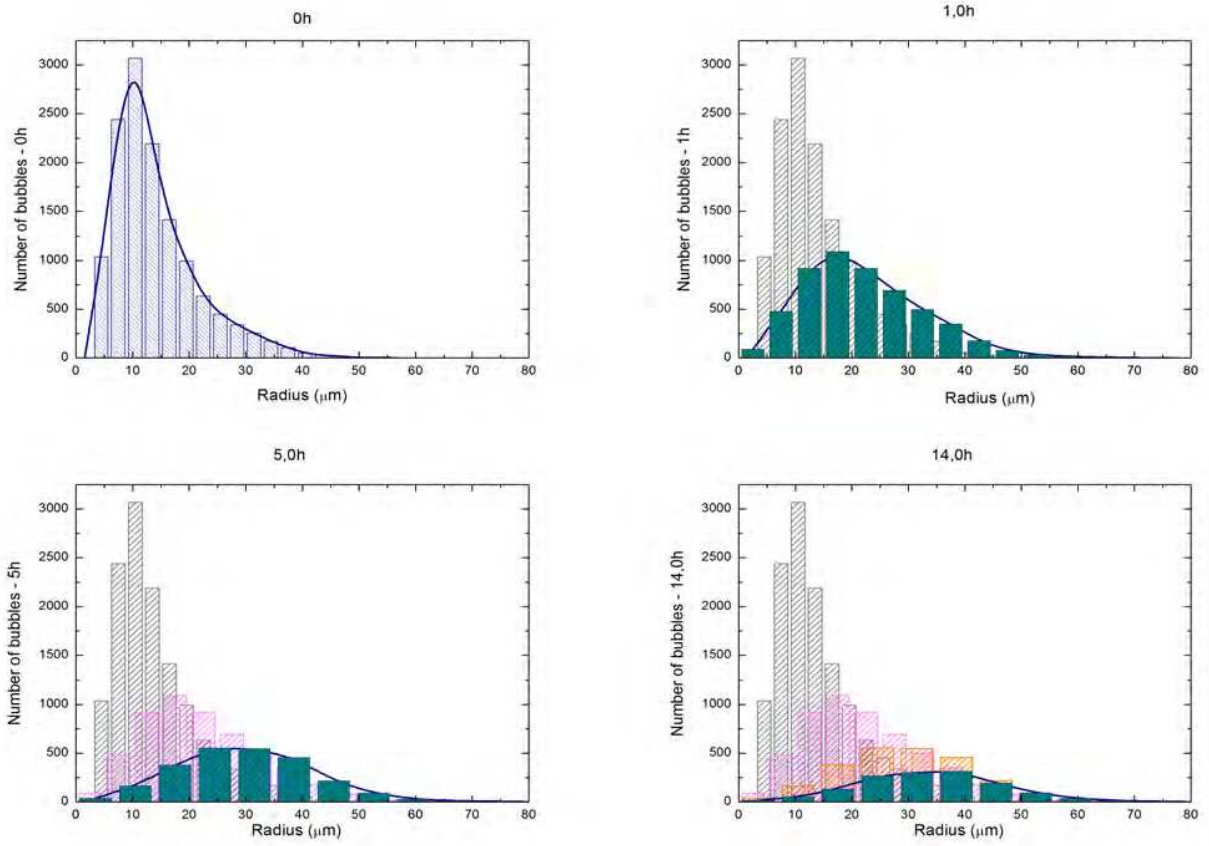


FIG. 18. The radii (frequency) distribution ($f(R, t)$) at $t = 0h$, $t = 1h$, $t = 5h$ and $t = 14h$.

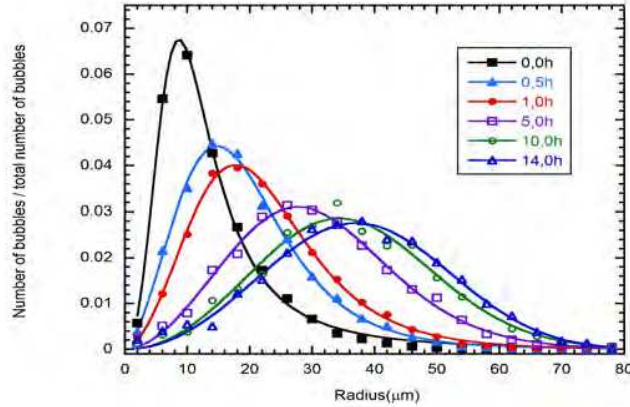


FIG. 19. The radii normalized (probability) distribution ($p(R, t)$) at $t = 0h$, $t = 1h$, $t = 5h$ and $t = 14h$.

The experimental results for the mean bubble radius ($\bar{R}(t)$) show that it increases monotonically in time, which can be straightforwardly concluded from FIG.20, wherein, together with the experimental curve fit, it is also sketched a curve for the mean bubble radius ($\bar{R}_{LSW}(t)$) if the bubbles dynamics was dictated by the

LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner) theory [22]. The mean bubble radius ($\bar{R}_{LSW}(t)$) in LSW theory is given by:

$$\bar{R}_{LSW}(t) = \left[\bar{R}^3(0) + Kt \right]^{\frac{1}{3}}, \quad \bar{R}(0) = 18,42 \mu\text{m}$$

and $K = 6,1 \times 10^3 \text{m}^3 \text{s}^{-1}$,

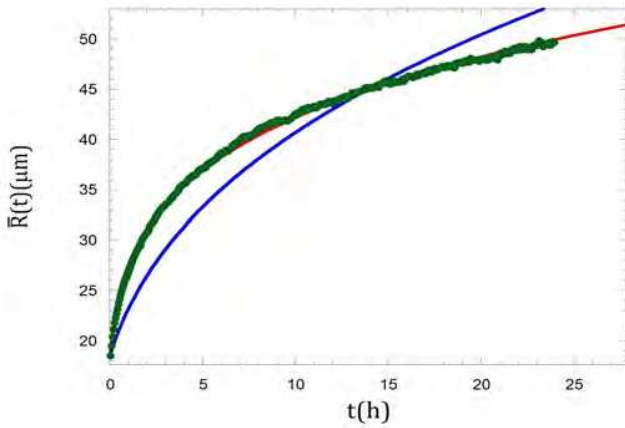


FIG. 20. The mean bubble radius: the experimental data fit ($\bar{R}(t)$ – red line) and the LSW theory prediction ($\bar{R}_{LSW}(t)$ – blue line) assuming the same experimental initial condition, the initial mean bubble radius $\bar{R}(0) = 18,42\mu\text{m}$.

where K depends on the temperature, surface tension, diffusion coefficient, gas solubility and gas molar volume. Therefore, it can be verified from FIG.20 (blue line) that the LSW theory does not properly describe such a system of gas bubbles in a liquid, which should be expected since the system analyzed does not satisfy the primary premises assumed by the LSW theory. Nevertheless, bearing in mind the experimental data acquired and modelling the mean bubble radius ($\bar{R}(t)$) as below:

$$\bar{R}(t) = \left[\bar{R}^{\frac{1}{\chi}}(0) + Kt \right]^{\chi}, \quad (5)$$

$$\bar{R}(0) = 18,42\mu\text{m}, \quad K = 2,0 \times 10^7 \text{m}^{\frac{1}{\chi}}\text{s}^{-1}$$

$$\text{and } \chi = 0,1956,$$

from FIG.20 (red line) it follows that the empirical model (5) proposed perfectly fits the experimental data.

On the other way around, the experiment shows that, while the mean bubble radius ($\bar{R}(t)$) increases in time, the number of bubbles ($N(t)$) decreases monotonically as displayed in FIG.21, where it can also be seen that the number of bubbles ($N_{LSW}(t)$) proposed by the LSW theory:

$$N_{LSW}(t) = N(0) \frac{\bar{R}^3(0)}{\bar{R}^3(0) + Kt}, \quad \bar{R}(0) = 18,42\mu\text{m},$$

$$N(0) = 1,8 \times 10^4 \quad \text{and} \quad K = 6,1 \times 10^3 \text{m}^3\text{s}^{-1},$$

does not fit (blue line) the experimental data. However, by considering the experimental data, and modelling the number of bubbles ($N(t)$) as follows:

$$N(t) = N(0) \frac{\bar{R}^{\lambda}(0)}{\left[\bar{R}^{\frac{1}{\chi}}(0) + Kt \right]^{\lambda}}, \quad (6)$$

$$\bar{R}(0) = 18,42\mu\text{m}, \quad K = 2,0 \times 10^7 \text{m}^{\frac{1}{\chi}}\text{s}^{-1},$$

$$\chi = 0,1956 \quad \text{and} \quad \lambda = 0,48,$$

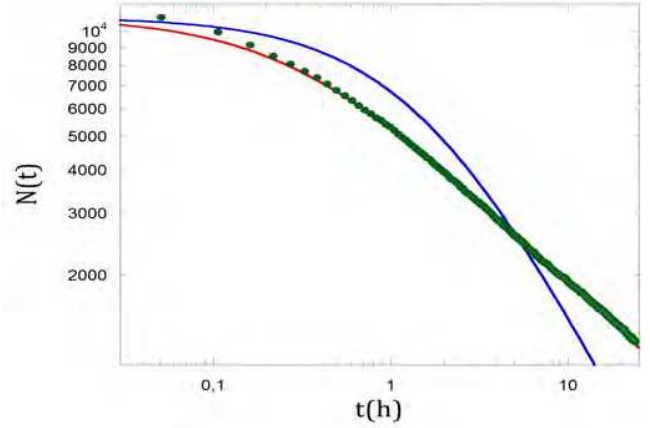


FIG. 21. The number of bubbles: the experimental data fit ($N(t)$ – red line) and the LSW theory prediction ($N_{LSW}(t)$ – blue line) assuming the same experimental initial condition, the mean bubble radius, $\bar{R}(0) = 18,42\mu\text{m}$, and the number of bubbles, $N(0) = 1,8 \times 10^4$.

it can be verified that the empirical model (6) fits the experimental data, FIG.21 (red line).

In summary, the experiment realized – upon a system of air bubbles in a liquid fluid with some rheological parameters close to the human blood – shows that the mean bubble radius ($\bar{R}(t)$) increases (FIG.20) in time whereas the number of bubbles ($N(t)$) decreases (FIG.21). Moreover, it is verified straightforwardly that the smaller bubbles disappear whereas the larger bubbles, the ones potentially dangerous for the diver which cause the decompression sickness, grow up.

Based on the experimental analysis of the Ostwald ripening phenomenon, it has been proposed an empirical model so as to describe the time evolution of the mean bubble radius (5) and the number of bubbles (6), where it properly describes the time evolution of the system.

Taking into consideration the Ostwald ripening empirical model proposed here, it should be interesting to probe its implementation to the Reduced Gradient Bubble Model (RGBM) in such a manner to compute decompression sickness risks and develop dive tables for further diving tests.

In addition to the experimental results and the empirical model introduced here, simulation of gas bubbles evolution has been performed and some preliminary results are presented in the next Section.

VIII. OSTWALD RIPENING: THE SIMULATION

Another purpose of this work is, by adopting the finite element method, the computational modelling and

simulation³ of gas diffusion among bubbles in a liquid and their time evolution. By working out the Ostwald ripening computational simulation together with the experimental results it stems a more profound knowledge about the details of the Ostwald ripening phenomenon, which are crucial to its further implementation to the RGBM so as to realize diving field tests.

At this preliminary stage, the simulations are performed by assuming nitrogen (N_2) gas bubbles into water, where its initial N_2 gas concentration is equivalent to critical radius given by $R_c = 10\mu\text{m}$, which means that a single N_2 bubble with a radius equal to the critical radius would remain in equilibrium, namely, it would neither decrease nor increases.

The first case considered deals with one single N_2 bubble (FIG.22), in a $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ lattice, with its initial radius given by $R(0) = 3\mu\text{m}$. Therefore, as expected, it decreases in time, since its radius is smaller than the critical one, $R_c = 10\mu\text{m}$.

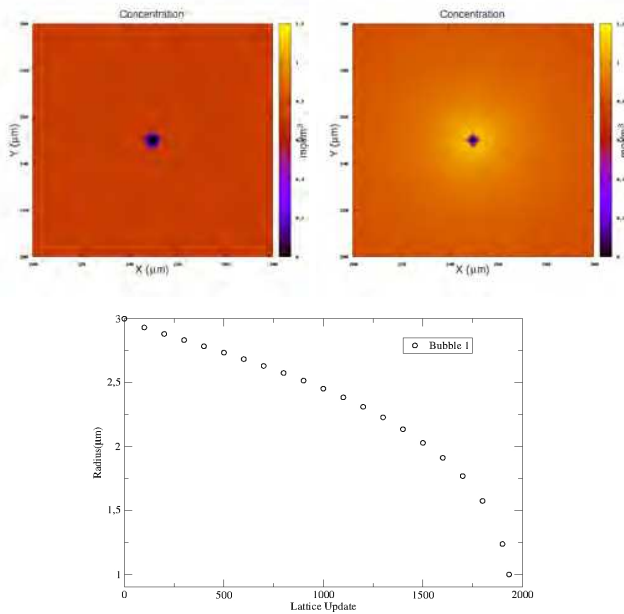


FIG. 22. Simulation of one bubble ($R_c = 10\mu\text{m}$).

A configuration of three bubbles aligned are the second case studied, where they have the same initial radius $R(0) = 3\mu\text{m}$ but are spaced such that (FIG.23) the left bubble (bubble 2 – red dots) are closer to the central bubble (bubble 1 – black dots) than the right bubble (bubble 3 – blue dots), with the lattice size equal to $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$. There, it is verified that the closer bubble (bubble 2 – red dots) to the central, decreases faster than the farther bubble (bubble 3 – blue dots), however,

while they decrease the central bubble increases until they disappear, thereafter the central bubble starts decreasing. It shall be stressed that unlike the LSW theory – where all three bubbles would decrease simultaneously, namely with the same time rate, independently on how they are spaced – the behaviour of the three bubbles are strongly dictated by the distance among them, becoming evident that the inter-bubbles gas pressure gradient should be taken into consideration in a future extension of the Reduced Gradient Bubble Model (RGBM).

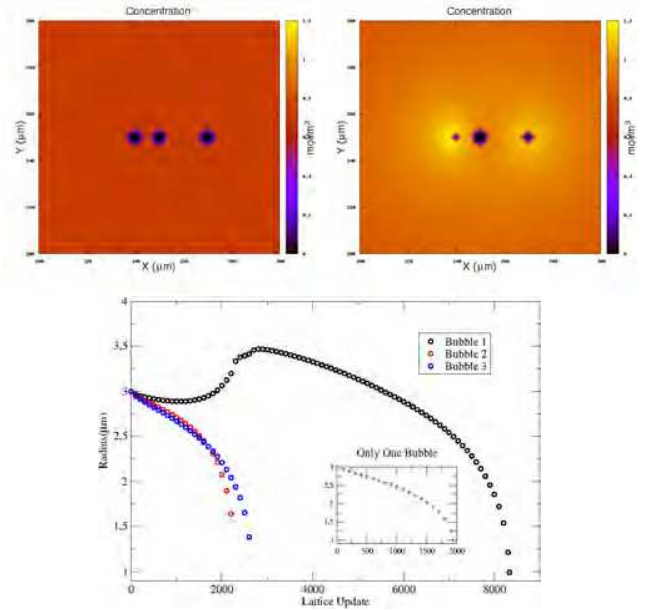


FIG. 23. Simulation of three bubbles ($R_c = 10\mu\text{m}$).

The third case analyzed is a system of five bubbles, in a $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ lattice, all with the same initial radius $R(0) = 3\mu\text{m}$, arranged so that four of the five bubbles are located at the vertices of a square whereas the fifth bubble stays at its centroid (FIG.24). It is observed that the four bubbles located at the vertices decrease simultaneously while, fed by them, the fifth bubble at the center increases until the four disappear, right after it begins decreasing. It shall be called into attention again to the fact that, unlike the LSW theory, the way how the bubbles are settled takes place also in their evolution.

The last and more complex configuration tackled consists of fifty N_2 gas bubbles into water – with initial N_2 concentration equivalent to a critical radius given by $R_c = 10\mu\text{m}$ – randomly spread throughout a $1000\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$ lattice, with their initial radii ($R(0)$) aleatory picked up from $5\mu\text{m}$ to $25\mu\text{m}$ (FIG.25). It can be verified from the graph of the bubbles radii time evolution (FIG.25) that even bubbles with initial radii greater than the critical radius ($R_c = 10\mu\text{m}$) may decrease by feeding other bubbles, unlike to what would be expected from the LSW theory – where the bubbles with radii smaller than $10\mu\text{m}$ decrease while those with radii greater than

³ The computational simulations were held at the Complex Systems Investigation Laboratory of the Department of Physics.

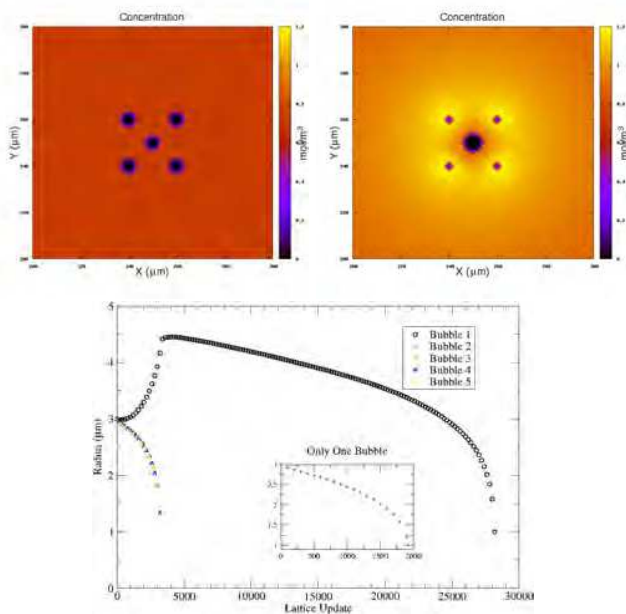


FIG. 24. Simulation of five bubbles ($R_c = 10\mu\text{m}$).

$10\mu\text{m}$ increase. LSW theory assumes an infinity volume of the liquid phase, as well as that the distances between bubbles are much greater than their radii, and that the concentration of dissolved gas in the liquid phase remains homogeneous despite its time dependence. Due to all of these assumptions being far from such a system of gas bubbles in a liquid which is the issue in decompression sickness, for that reason it seems to be important to study more deeply the Ostwald ripening phenomenon so as to investigate its contribution to the decompression sickness risks.

IX. CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

The Ostwald ripening, the phenomenon of gas diffusion among bubbles, which results that larger bubbles are fed by the smaller, are reproduced and described experimentally and by computational simulation. The experiment consisted of air bubbles into a chamber filled by a liquid solution with some human blood-like rheological parameters, density and surface tension.

The experiment which ran at 25°C under normobaric pressure showed that the number of bubbles ($N(t)$) – the initial number of bubbles was of order 10^4 – decreases in time while the mean bubble radius ($\bar{R}(t)$) increases. It is proposed, analyzing the experimental results, an empirical model for the Ostwald ripening by describing the time evolution of the number of bubbles (6) and the mean bubble radius (5). It should be stressed that one of the main results shown, even at a constant ambient pressure (at the same diver "depth"), a decreasing number of bubbles in time while the bubbles mean radius increases,

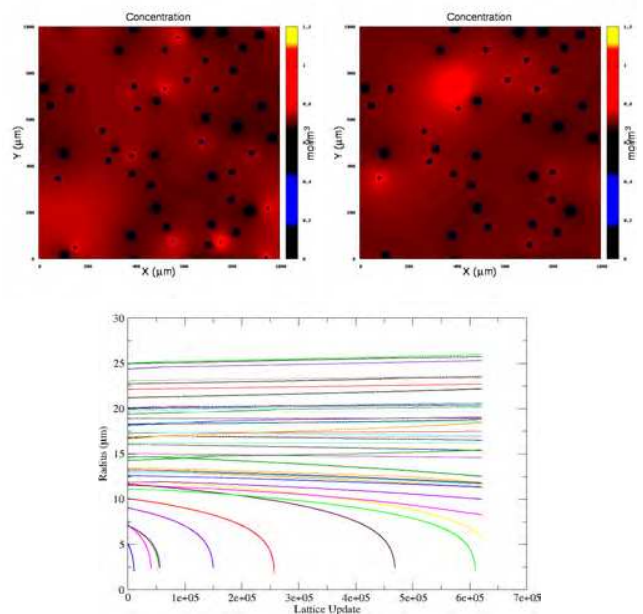


FIG. 25. Simulation of fifty bubbles ($R_c = 10\mu\text{m}$).

consequently, the smaller bubbles disappear whereas the larger (potentially dangerous to the divers, by causing DCS) bubbles grow up, hence this might reveal a contribution of the Ostwald ripening to the decompression sickness risk during and after diving.

The finite element computational simulation, even though at an embryonic stage, has allowed a perception about how critical is the correlation among the distance between bubbles and their time evolution. By way of example, from the case presented above of the three bubbles aligned (FIG.23), it can be conjectured that the closer a smaller bubble is to a larger bubble the faster it will disappear. Finally, the simulation of fifty bubbles (FIG.25) with radii varying from $5\mu\text{m}$ to $25\mu\text{m}$, within a $1000\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$ lattice, made evident the complexity of a liquid-gas bubbles system when the Ostwald ripening is taken into consideration. Meantime, it became more clear the relevance of the distances between bubbles and their influence to the behaviour of a liquid-gas bubbles system.

There are many perspectives and challenges to be pursued. From the experimental point of view, and for further computational simulation, it is important to search for mechanisms to suppress or to promote the Ostwald ripening. Besides, the experiment shall be performed at typical human body temperatures, around $36, 5-37, 5^\circ\text{C}$, for nitrogen bubbles into human plasma, also by adding to the plasma polystyrene microdisks, with diameters about $6-8\mu\text{m}$, simulating the red blood cells. The Ostwald ripening empirical model – for the number of bubbles (6) and the mean bubble radius (5) in time – might be implemented to the Reduced Gradient Bubble Model (RGBM) [1–3], first to recreational air diving protocols,

in order to obtain the “new” risk estimates for various NDLS (no-decompression time limits) and compare them to those of RGBM, as well as to those from other models, namely, ZHL (Bühlmann), USN (U.S. Navy) and VPM (Varying Permeability Model).

ACKNOWLEDGMENTS

O.M.D.C. are deeply indebted to NAUI Worldwide and NAUI Brasil.

Especially thanks are due to, Dallas Edmiston, Derik Crotts, Angie Cowan, Shannon McCoy, Terrence Tysall, Cheryl Thacker, Peter Oliver, Randy Shaw, Bruce Wienke, Tim O’Leary, Jim Gunderson, Michael Feld,

David Ochs, Alvanir “Jornada” Silveira de Oliveira, Lilian “Lica” Megumi Notomi, Márcio Monteiro, Daniel Millikovsky, Sergio Viegas, Irene Demetrescu, Marcos Pedreira Silva, Antônio Carlos Ravasco Ferreira and Sílvio da Costa Ferreira Jr.

Prof. Bruce R. Wienke and Capt. Tim R. O’Leary are strongly acknowledged for invaluable comments and encouragement.

O.M.D.C. dedicates this work to the memory of Randy Shaw (NAUI Worldwide) and Sergio Viegas (DAN Brasil), both friends passed away on July 2017. He also dedicates it to his father (Oswaldo Del Cima, *in memoriam*), mother (Victoria M. Del Cima, *in memoriam*), daughter (Vittoria) and son (Enzo).

FAPEMIG, FUNARBE, CNPq and CAPES are acknowledged for invaluable financial help.

-
- [1] B.R. Wienke, “Basic Diving Physics and Applications”, Best Publishing Company (1994), Flagstaff; B.R. Wienke, “Biophysics and Diving Decompression Phenomenology”, Bentham Science Publishers (2016), Sharjah.
- [2] B.R. Wienke, “N₂ transfer and critical pressures in tissue compartments”, *Mathl. Comput. Modelling.* 12 (1989) 1; B.R. Wienke, “Reduced Gradient Bubble Mode”, *Int. J. Biomed. Comput.* 26 (1990) 237; B.R. Wienke and T.R. O’Leary, “Reduced Gradient Bubble Model with coupled phase and material dynamics”, RGBM Technical Series 8, NAUI Technical Diving Operations; B.R. Wienke, “Reduced Gradient Bubble Model in depth”, Best Publishing Company (2003), Flagstaff; B.R. Wienke, “Deep stop model correlations”, *J. Bioengineer. & Biomedical Sci.* 5 (2015) 1000155; B.R. Wienke and T.R. O’Leary, “Diving bubble model data correlations”, *J. Marine Sci. Res. Dev.* 6 (2016) 1000204; B.R. Wienke, “Biophysics and Diving Decompression Phenomenology”, Bentham Science Publishers (2016), Sharjah.
- [3] B.R. Wienke, “Diving decompression models and bubble metrics: modern computer syntheses”, *Comp. Biol. Med.* 39 (2009) 309.
- [4] <http://www.amcsearch.com.au/facilities/ship-hydrodynamics/cavitation-research-laboratory/>; <http://cavity.caee.utexas.edu/kinnas/cavphotos.html>.
- [5] https://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2001/ast07sep_2.
- [6] http://download-wallpaper.net/single/61_dark-beer-backgrounds-on_19.html; http://download-wallpaper.net/single/61_dark-beer-backgrounds-on_9.html.
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Nucleation#/media/File:Nucleation_finger.jpg; http://ns.suunto.com/pdf/Suunto_Dive_Fused_RGBM_brochure_EN.pdf.
- [8] <https://ak5.picdn.net/shutterstock/videos/7187728/thumb/1.jpg>; <http://www.scienceupdate.com/2015/12/knuckle/>.
- [9] <http://diving.tw/articles/tips-to-longer-dives-by-saving-air/>; <https://i.ytimg.com/vi/lnmPm5vGz34/maxresdefault.jpg>.
- [10] <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.100.024501>; <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.106.214502>.
- [11] <https://scientificat.wordpress.com/2015/08/14/osmosis-and-diffusion-diffusion/>; <http://es.paperblog.com/alberto-seveso-precipitados-de-tinta-1355897/>.
- [12] C.J. Lambertsen and J. Idicula, “A new gas lesion syndrome in man, induced by isobaric gas counterdiffusion”, *J. Appl. Physiol.* 39 (1975) 434; C.J. Lambertsen, “Advantages and hazards of gas switching: relation of decompression sickness therapy to deep and superficial isobaric counterdiffusion”, proceedings of the Symposium on Decompression Sickness and Its Therapy (1978) 107, Allentown, Air Products and Chemicals Inc..
- [13] B.R. Wienke, “Technical Diving in Depth”, Best Publishing Company (2001), Flagstaff; B.R. Wienke, “Hyperbaric Physics With Bubble Mechanics And Decompression Theory In Depth”, Best Publishing Company (2008), Flagstaff.
- [14] G.H. Taylor, “Counterdiffusion diving: using isobaric mix switching to reduce decompression time”, *Diving For Science 2005*, proceedings of the American Academy Of Underwater Sciences 24th annual Symposium (2005), Nahant, Massachusetts.
- [15] W. Ostwald, “Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper”, *Z. Phys. Chem.* 22 (1897) 289.
- [16] <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/in-situ-electron-microscopy-techniques-part-2-nanotechnology/>.
- [17] R.D. Vann, F.K. Butler, S.J. Mitchell and R.E. Moon, “Decompression illness”, *Lancet* 377 (2011) 153; N. Pollock, “Decompression Sickness”, P. Denoble (Managing Editor), *Divers Alert Network (DAN)*, www.diversalertnetwork.org/health/decompression; G.A. Mauvecin and C.A. Espinosa, “Buceo: Aspectos Médicos y Fisiológicos”, *Medicina Hiperbárica* (2011), Mar del Plata.
- [18] <http://www.alertdiver.com/389>; <http://buceomedicinasubacuaticahiperbarica.blogspot>.

- com.br/.
- [19] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart and D. Quéré, “Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves”, Springer-Verlag (2004), New York.
- [20] C.M. Rocha, O.M. Del Cima and A.V.N.C. Teixeira, “An experimental investigation of Ostwald ripening in the evolution of gas bubbles in a fluid”, work in progress.
- [21] ImageJ, <https://imagej.nih.gov/ij/>.
- [22] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions”, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35; C. Wagner, “Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)”, *Z. Elektrochemie* 65 (1961) 581.

Apêndice B

Obtenção das leis de crescimento para o amadurecimento de Ostwald

B.1 Solução da equação de Laplace com as condições de contorno da teoria LSW

Considerando que $\frac{\partial C}{\partial t} \equiv 0$, a equação de Laplace é:

$$\nabla^2 C(r) = 0,$$

onde $C(r)$ é a concentração em uma posição r do espaço. Considera-se como origem, o centro de uma partícula de raio R .

As condições de contorno da teoria LSW são:

$$C(r) |_{r=R} = C(R) \tag{B.1}$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = \bar{C} \tag{B.2}$$

A solução geral da equação de Laplace é dada por:

$$C(r) = A + \frac{B}{r}.$$

Aplicando a segunda condição de contorno temos que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = \bar{C} \Rightarrow A + \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{B}{r} = \bar{C} \Rightarrow \boxed{A = \bar{C}}$$

Desse modo a solução assume a seguinte forma:

$$C(r) = \bar{C} + \frac{B}{r}.$$

Aplicando a primeira condição de contorno, temos:

$$C(r) |_{r=R} = C(R) = \bar{C} + \frac{B}{R} \Rightarrow \boxed{B = [C(R) - \bar{C}]R}$$

Assim, dados os valores de A e B , temos que a solução se torna:

$$\boxed{C(r) = \bar{C} - [\bar{C} - C(R)] \frac{R}{r}} \tag{B.3}$$

B.2 Taxa de crescimento do raio de uma partícula pelo amadurecimento de Ostwald

Da primeira lei de Fick, $J = \mathcal{D}|\nabla C(r)|$, onde J é o fluxo, dado por $J = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt}$, sendo dV o volume que passa por uma superfície A no intervalo de tempo dt . Considerando uma partícula esférica de raio R , temos $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ e $A = 4\pi R^2$. Além disso a concentração $C(r)$ é dada pela equação (B.3), portanto:

$$\frac{1}{4\pi R^2} \frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right) = \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial r} \left[\bar{C} - [\bar{C} - C(R)] \frac{R}{r} \right],$$

Isso nos leva à:

$$4\pi R^2 \frac{dR}{dt} = 4\pi R^2 \mathcal{D} \left[\frac{[\bar{C} - C(R)]R}{r^2} \right].$$

Avaliando em $r = R$, temos:

$$\frac{dR}{dt} = \mathcal{D} \left[\frac{[\bar{C} - C(R)]R}{R^2} \right] = \mathcal{D} \left[\frac{\bar{C} - C(R)}{R} \right]$$

Da aproximação da equação de Gibbs Thompson, temos que a concentração da superfície $C(R)$ é dada por $C(R) = C_\infty \left(1 + \frac{\alpha}{R} \right)$, com $\alpha = \frac{2\sigma v_m C_\infty}{\mathbb{R}T}$, assim:

$$\frac{dR}{dt} = \mathcal{D} \left[\frac{\bar{C}}{R} - \frac{C_\infty}{R} - \frac{\alpha}{R^2} \right] \Rightarrow \frac{dR}{dt} = \frac{\mathcal{D}}{R} \left[\bar{C} - C_\infty - \frac{\alpha}{R} \right]$$

Tomando $\Delta = \bar{C} - C_\infty$ com a supersaturação do sistema, temos:

$$\boxed{\frac{dR}{dt} = \frac{\mathcal{D}}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right)} \quad (\text{B.4})$$

B.3 Taxa de crescimento para a teoria de campos médios (Yao - 1993)

A lei de crescimento deve satisfazer a equação da continuidade:

$$\frac{d(vR_i^D)}{dt} = - \oint_{S_i} \vec{J} \cdot \hat{n} dA, \quad (\text{B.5})$$

onde S_i é a superfície da i -ésima partícula, \hat{n} é o vetor unitário normal, $v = \pi^{D/2}/\Gamma(D/2 + 1)$ com D a dimensão do sistema. Substituindo a Lei de Fick $\vec{J} = -\vec{\nabla}\theta$, onde θ é o campo adimensional de concentração, temos:

$$\frac{d(vR_i^D)}{dt} = - \oint_{S_i} (-\vec{\nabla}\theta \cdot \hat{n} dA) = \int_{V_A} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla}\theta) dV$$

Portanto: $\frac{d(vR_i^D)}{dt} = \int \nabla^2 \theta dV$. Para uma dada partícula i temos $\nabla^2 \theta = aB_i \delta(r - r_i)$.

Assim, temos:

b

$$\frac{d(vR_i^D)}{dt} = aB_i \underbrace{\int \delta(r - r_i) dV}_{=1} \Rightarrow \frac{d(vR_i^D)}{dt} = aB_i$$

Temos ainda que $v = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)}$ e $a = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)}$. Portanto:

$$\frac{\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)} DR_i^{D-1} \frac{dR_i}{dt} = \frac{2\pi^{D/2}}{\Gamma(D/2)} B_i \quad \Rightarrow \quad DR_i^{D-1} \frac{dR_i}{dt} = \frac{2\Gamma(D/2 + 1)}{\Gamma(D/2)} B_i.$$

Pelas propriedades da função gama, temos portanto:

$$DR_i^{D-1} \frac{dR_i}{dt} = \frac{2(D/2)\Gamma(D/2)}{\Gamma(D/2)} B_i \quad \Rightarrow \quad \frac{dR_i}{dt} = \frac{2(D/2)B_i}{DR_i^{D-1}}. \text{ Que nos leva ao resultado:}$$

$$\boxed{\frac{dR_i}{dt} = \frac{B_i}{R_i^{D-1}}} \quad (\text{B.6})$$

Apêndice C

Algumas propriedades físico-químicas da glicerina

C.1 Tabela com propriedades físico-químicas do glicerol

Tabela C.1: Propriedades físico-químicas do glicerol. Extraída da referência [59]

Densidade (20 °C)	1,261 g/cm ³
Índice de refração n_D^{20}	1,4740
Viscosidade dinâmica (20°C)	1,410 Pa·s
Compressibilidade (28,5°C)	$2,1 \times 10^{-4} \text{MPa}^{-1}$
Tensão interfacial (20°C)	63,4 mN/m
Calor de formação	- 69 kJ/mol
Calor de combustão	1662 kJ/mol
Calor de vaporização (55°C)	88,2 kJ/mol
(195 °C)	76,1 kJ/mol
Calor de fusão (18 °C)	18,3 kJ/mol
Calor de solução (diluição infinita)	- 5,8 kJ/mol
Capacidade térmica (298 K <T <383 K)	$C_p(T) = 987,98 + 4,7074 \times T$ em $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
(-80 °C)	$1,91 \text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
(-108 °C)	$0,91 \text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Condutividade térmica (0°C)	$0,29 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$
Constante de difusão da água em glicerol (20°C)	$1,33 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$
Condutividade elétrica específica (20°C)	$0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$
Constante dielétrica relativa (25°C)	42,48
Solubilidade de KCl (99,5% glicerol): (25 °C)	6,01 g/100 g
(90 °C)	8,78 g/100 g
Solubilidade de NaCl (99,5% glicerol) (25 °C)	7,22 g/100 g
(90 °C)	7,31g/100g
Solubilidade de Na ₂ SO ₄ (99,5% glicerol) (25°C)	0,2 g/100g
(90 °C)	0,63 g/100 g
Solubilidade de N ₂ (99,25% glicerol) (15 °C)	0,553 vol%
Solubilidade de CO ₂ (99,26% glicerol) (15 °C)	43,8 vol%

C.2 Estrutura química do glicerol

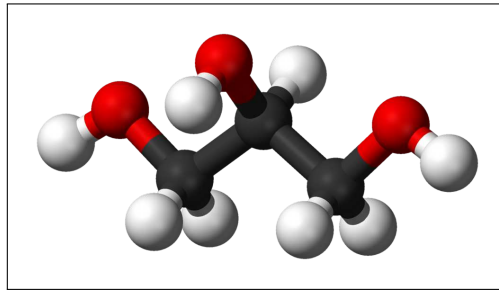


Figura C.1: Estrutura química da molécula do glicerol. Em cinza temos os átomos de carbono (C), em vermelho os átomos de oxigênio (O) e em branco os átomos de hidrogênio (H).

C.3 Tabela de dados para o cálculo da densidade

Tabela C.2: Valores obtidos em laboratório para a massa de cada porção de volume da amostra.

$(V \pm 0,05)(mL)$	$(m \pm 5 \times 10^{-4})(g)$
0,00	0,0000
5,00	5,9913
10,00	11,9178
15,00	17,7476
20,00	23,7925
25,00	29,6253
30,00	35,2351
35,00	41,1005
40,00	46,9463

C.4 Tabela usada no método de interpolação para o cálculo da tensão interfacial.

Tabela C.3: Tensão interfacial para várias concentrações de glicerina a várias temperaturas. Extraída da referência [63].

Temperatura °C	Tensão interfacial (mN/m)					
	% glicerina (V/V)					
	99	78	56	34	17	0
17	-	65,41	-	-	-	-
18	-	-	-	69,86	71,13	-
20	62,47	65,26	67,64	-	70,93	71,68
30	62,08	64,66	66,68	68,42	69,49	70,25
40	61,53	63,93	65,71	67,18	68,02	68,68
50	61,05	63,05	64,67	65,86	66,79	67,05
60	60,34	62,11	63,59	64,55	65,23	65,50
70	59,36	61,11	62,39	63,09	63,73	63,94
80	58,72	60,07	61,21	61,62	62,01	62,16
90	57,85	59,02	59,92	60,13	60,48	60,51