

PAULO CÉSAR DE OLIVEIRA

MODELOS QUASE-BIDIMENSIONAIS PARA A EVOLUÇÃO DE
BOLHAS DE GÁS EM LÍQUIDOS

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*.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi

Coorientador: Oswaldo Monteiro Del Cima

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2022

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

O48m
2022 Oliveira, Paulo César, 1992-
Modelos quase-bidimensionais para a evolução de bolhas
de gás em líquidos / Paulo César Oliveira. – Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (83 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Física, 2022.

Referências bibliográficas: f. 81-82.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.250>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Bolhas (Física). 2. Nitrogênio. 3. Algoritmos
computacionais. 4. Simulação (Computadores). 5. Equações
diferenciais. 6. Método dos elementos finitos. I. Rizzi, Leandro
Gutierrez, 1984-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física.
III. Título.

CDD 22. ed. 530.4275

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB6/2552

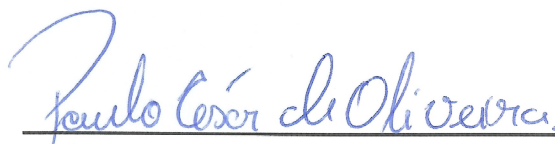
PAULO CÉSAR DE OLIVEIRA

MODELOS QUASE-BIDIMENSIONAIS PARA A EVOLUÇÃO DE
BOLHAS DE GÁS EM LÍQUIDOS

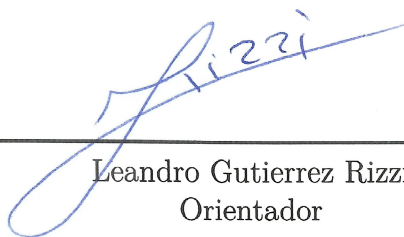
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 8 de março de 2022.

Assentimento:



Paulo César de Oliveira
Autor



Leandro Gutierrez Rizzi
Orientador

Aos meus pais, Rosa Maria Chirico de Oliveira e Paulo Sergio de Oliveira.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por ter segurado minha mão e conduzido meus passos até mais uma vitória em minha vida. À minha namorada, Jordânia Rodrigues Oliveira Ribeiro, pela paciência e compreensão durante os meus momentos difíceis, que não foram poucos. À minha mãe, Rosa Maria Chirico de Oliveira, que sempre me incentivou e apoiou desde o momento em que entrei no curso de Física pela UFV. Ao meu pai, Paulo Sergio de Oliveira, pelo apoio financeiro, e à minha irmã, Fernanda Chirico de Oliveira, por acreditar em mim e me apoiar em minhas decisões.

Agradeço também ao meu orientador Leandro Gutierrez Rizzi por aceitar o desafio de trabalhar nesse projeto de simulações de bolhas de gás em líquidos, que devido à sua grande experiência na parte de simulações computacionais contribuiu bastante no desenvolvimento desse trabalho. Além disso, agradeço a ele também pela paciência durante as nossas reuniões online de segundas-feiras. E, posso dizer, sem dúvida alguma, que o Professor Leandro é um excelente orientador e sou muito grato a ele pelas orientações e aprendizados que foram passados durante todo esse período em que trabalhamos juntos. Agradeço ao meu co-orientador Oswaldo Monteiro Del Cima pelo carinho e bom humor, por está sempre animando e motivando a equipe, e por ser o idealizador inicial do projeto em 2017. E, sem o seu conhecimento acadêmico sobre modelos e conceitos de descompressão esse trabalho não teria sido concluído. Agradeço também aos demais professores do Departamento de Física UFV, bem como o suporte fornecido pela Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física. Agradeço também ao GISC (Grupo de Investigação de Sistemas Complexos), pelo suporte computacional.

Agradeço ao meu amigo Arthur Braga Silva Schulenburg, que se tornou essencial em tão pouco tempo durante meu período de mestrado, inclusive pela paciência e pelo companheirismo incondicional, e por toda a colaboração durante o mestrado, a qual foi indispensável. Deixo aqui também, um “muito obrigado” à todos os velhos amigos: Bráulio Barros, Filipe Amato, Guilherme Amato, Guilherme Soares e Ismael Braga.

Por fim, agradeço ao CNPq e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001, pela concessão da bolsa de estudos.

Resumo

OLIVEIRA, Paulo César, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2022. **Modelos quase-bidimensionais para a evolução de bolhas de gás em líquidos.** Orientador: Leandro Gutierrez Rizzi. Coorientador: Oswaldo Monteiro Del Cima.

O amadurecimento de Ostwald é o processo pelo qual bolhas de gás maiores “consomem” bolhas menores adjacentes devido à difusão de gás no sistema. Consequentemente, as bolhas maiores aumentam às custas da redução das menores. A análise deste fenômeno pode revelar uma possível contribuição do efeito do amadurecimento de Ostwald para o risco da doença descompressiva durante e após atividades realizadas em ambientes pressurizados, sugerindo, portanto, uma investigação teórica e computacional mais aprofundada. Neste trabalho temos, como objetivo, o desenvolvimento de um algoritmo computacional com a finalidade de simular o amadurecimento de Ostwald em um sistema com bolhas de nitrogênio presente em uma solução com parâmetros reológicos, i.e., tensão superficial, constante de solubilidade de Henry e constante de difusão, semelhantes aos do sangue humano. Primeiramente apresentamos resultados para um sistema constituído por uma única bolha, onde é possível validar a evolução temporal do seu raio através da comparação com o resultado obtido por um modelo de equação diferencial quase-bidimensional baseado no modelo de Epstein-Plesset que desenvolvemos. Considerando o modelo de equação diferencial estudamos, também, o tempo de colapso para a bolha diminuindo em função do tamanho do sistema, o qual parece crescer com $\ln(L)$. Por fim, para um sistema com uma única bolha, analisamos o comportamento assintótico para a bolha aumentando, o qual indica que o raio da bolha cresce como $r(t) \propto t^{0,36}$ para tempos longos. Além disso, analisamos a evolução temporal de sistemas com configurações formadas por duas e três bolhas. Nesses casos foi possível observar claramente a ocorrência do fenômeno de amadurecimento de Ostwald a partir dos gráficos obtidos para os raios das bolhas em função do tempo. Encerramos com resultados preliminares para sistemas com várias bolhas de gás que levam em consideração uma distribuição inicial de tamanhos e uma fração de área obtidos experimentalmente. Para esses sistemas observamos o aumento do raio médio e a diminuição do número de bolhas da solução, características do fenômeno de amadurecimento de Ostwald e que também foram observadas experimentalmente. Acreditamos que, se a influência do amadurecimento de Ostwald em sistemas gás-líquido for relevante para alterar efeitos fisiológicos, nosso estudo poderá contribuir para o desenvolvimento de novas tabelas de mergulho e também para a construção de um novo algoritmo que auxilie no planejamento de paradas descompressivas e/ou protocolos utilizados em

medicina hiperbárica.

Palavras-chave: Evolução de bolhas. Difusão de gás. Simulações computacionais. Elementos finitos.

Abstract

OLIVEIRA, Paulo César, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2022. **Quasi-two-dimensional models for the evolution of gas bubbles in liquids.** Advisor: Leandro Gutierrez Rizzi. Co-advisor: Oswaldo Monteiro Del Cima

Ostwald ripening is the process by which larger gas bubbles “consume” adjacent smaller bubbles due to the diffusion of gas in the system. As a result, larger bubbles increase at the expense of smaller ones. The analysis of this phenomenon may reveal a possible contribution of the Ostwald ripening effect to the risk of decompression sickness during and after activities performed in pressurized environments, thus suggesting a further theoretical and computational investigation. In this work, we aim to develop a computational algorithm to simulate the Ostwald ripening in a system with nitrogen bubbles present in a solution with rheological parameters, ie, surface tension, Henry solubility constant, and diffusion constant, similar to human blood. First, we present results for a system composed of a single bubble, where it is possible to validate the temporal evolution of its radius by comparing it with the result obtained by a quasi-two-dimensional differential equation model based on the Epstein-Plesset model that we developed. Considering the differential equation model, we also studied the collapse time for the bubble decreasing as a function of the size of the system, and we noticed that the collapse time increases with $\ln(L)$. Finally, for a single-bubble system, we analyzed the asymptotic behavior of for the rising bubble, which indicates that the radius of the bubble grows with $r(t) \propto t^{0,36}$ for large times. Furthermore, we analyzed the temporal evolution of systems with configurations formed by two and three bubbles. In these cases, it was possible to observe the occurrence of the Ostwald ripening phenomenon from the graphs obtained for the bubble radii as a function of time. We end with preliminary results for systems with several gas bubbles that include an initial size distribution and an area fraction obtained experimentally. For these systems, we observed an increase in the average radius and a decrease in the number of bubbles in the solution, characteristics of the Ostwald ripening phenomenon that were also observed experimentally. We think that if the influence of Ostwald ripening in gas-liquid systems is relevant to alter physiological effects, our study may contribute to the development of new diving tables and also, to the construction of a new algorithm that helps in the planning of stops, decompression and/or protocols used in hyperbaric medicine.

Keywords: Bubble evolution. Gas diffusion. Computer simulations. Finite elements.

Lista de abreviaturas e símbolos

EP	Epstein-Plesset
MTM	<i>Multitissue Model</i>
TM	<i>Thermodynamic Model</i>
RGBM	<i>Reduced Gradient Bubble Model</i>
A_B	Área ocupada pelas bolhas [μm^2]
A_n	Área da n -ésima bolha [μm^2]
A_T	Área total do sistema [μm^2]
A_{tot}	Área total do sistema experimental [μm^2]
a	Termo do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha
b	Termo do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha
c	Termo do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha
C_f	Concentração de gás na fronteira do sistema [mol/m^3]
$C_{i,j}$	Concentração de gás correspondente ao sítio i, j da rede [mol/m^3]
C_H	Concentração de Henry na interface da bolha [mol/m^3]
C_n	Concentração de gás no interior da n -ésima bolha [mol/m^3]
C_n^H	Concentração de Henry na interface da n -ésima bolha [mol/m^3]
C_S	Concentração de gás dissolvida na solução [mol/m^3]
C_0	Valor arbitrário para concentração de gás na solução [mol/m^3]
\bar{C}	Concentração de gás, $\bar{C} = \bar{P}/(RT)$ [mol/m^3]
D	Coefficiente de difusão das moléculas de gás na solução [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]
d	Diâmetro do sistema em coordenadas cilíndricas [μm]
d_n	Distância do centro i_n, j_n da n -ésima bolha até o sítio i, j [μm]
d_n^f	Menor distância entre o centro da bolha n -ésima bolha até alguma das quatro fronteiras da rede [μm]
$d_{\text{min}}^{m,n}$	Menor distância permitida entre as bolhas m e n [μm]
d_{min}^f	Parâmetro para evitar o contato e sobreposição das bolhas com uma das extremidades da rede [μm]
f	Função de distribuição de tamanhos das bolhas de gás
f'	Razão entre o valor da função de distribuição (f) para a n -ésima bolha de raio r_n e o valor da função de distribuição ($f(r^*, t = 0)$), onde r^* é referente ao valor máximo de r da função de distribuição para o tempo inicial, $f(r_n)/f(r^*)$

H	Constante de solubilidade de Henry [mol/(Pa.m ³)]
i, j	Posição do sítio na rede
i_n, j_n	Posição do centro da n -ésima bolha na rede
J	Fluxo de gás do interior da bolha para a solução [mol/(m ² .s)]
L	Tamanho linear da rede [μm]
N_B	Número de bolhas
\bar{N}_B	Número médio de bolhas
N_n^B	Número de sítios ocupados pela n -ésima bolha
N_n^V	Número de sítios vizinhos (solução/interface) da n -ésima bolha, V indica vizinhança (<i>vicinity</i>)
$n_{i,j}$	Número de mols do sítio i, j [mol]
n_{\min}	Número de mols mínimo para que o discriminante do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha seja maior que zero, $\Delta > 0$ [mol]
n_n	Número de mols no interior da n -ésima bolha [mol]
n_n^O	Número de mols dos sítios i, j que serão ocupados pela n -ésima bolha no tempo $t + \Delta t$ [mol]
$P(t)$	Pressão no interior de uma bolha de gás em função do tempo [Pa]
P_n	Pressão no interior da n -ésima bolha [Pa]
p	Termo do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha
\bar{P}	Pressão parcial sobre o sistema [Pa]
q	Parâmetro da função de distribuição q -Weibull
q^*	Termo do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha
$r(t)$	Raio de uma bolha de gás em função do tempo [μm]
R	Constante universal dos gases ideais [Pa.m ³ /(K.mol)]
r_{\max}	Valor máximo do raio de uma bolha de gás presente no sistema [μm]
r_n	Raio da n -ésima bolha [μm]
r^*	Valor do raio que corresponde ao máximo da função de distribuição [μm]
$[r]$	Valor de raio discreto [μm]
$S(i, j)$	Rótulo (<i>label</i>) do sítio i, j
T	Temperatura da solução [K]
t	Tempo [s]
V_ℓ	Volume de um sítio [m ³]
V_n	Volume da n -ésima bolha [m ³]
z	Número aleatório com intervalo de $z \in \mathbb{R} : 0 < z < 1$
σ	Tensão superficial [N/m]

$\phi(t)$	Fração de área do sistema em função do tempo
$\bar{\phi}(t)$	Fração de área média em função do tempo
ϕ'	Fração de área estipulada em $t = 0$ para o modelo de rede
$\bar{\phi}_{\text{exp}}$	Fração de área obtida experimentalmente
ρ	Distância a partir da origem
κ	Parâmetro da função de distribuição q -Weibull
λ	Parâmetro da função de distribuição q -Weibull [μm]
α	Parâmetro usado na escala de tempo característico, $0, 1 < \alpha < 0, 5$
β	Parâmetro usado na equação de difusão discretizada
ℓ	Escala de comprimento característico e tamanho linear de um sítio da rede [μm]
τ	Escala de tempo característico [s]
τ_c	Tempo de colapso de uma bolha de gás [s]
$\bar{\chi}$	Razão entre as concentrações na solução e na interface da bolha, $\bar{\chi} = C_f/(\bar{P}H)$
$\delta_{S_{i,j},0}$	Delta de Kronecker
ε_k	Parâmetro de parada, $\varepsilon_k < 10^{-5}$
Δ	Discriminante do método analítico para a resolução da equação de terceira ordem do raio da bolha
$\Delta N_n^{B \rightarrow S}$	Número de sítios que deixam de ser bolha e passarão a ser solução
Δn_n	Número de mols trocado entre a n -ésima bolha e a solução [mol]
$\Delta n_n^{i,j}$	Número de mols trocado entre o sítio i, j da interface com a n -ésima bolha [mol]
$\Delta n_n^{O \rightarrow B}$	Número de mols que a n -ésima bolha recebe dos sítios que serão ocupados [mol]
$\Delta n_n^{O \rightarrow V}$	Número de mols que os vizinhos recebem dos sítios que serão ocupados pela n -ésima bolha [mol]
Δt	Intervalo de discretização do tempo [s]

Sumário

I	Introdução	13
1.1	Contextualização	13
1.2	Motivação e justificativas particulares	16
1.3	Objetivos específicos	19
1.4	Organização da dissertação	20
II	Descrição e implementação do modelo de rede	22
2.1	Fenomenologia do modelo	22
2.2	Algoritmo	24
2.2.1	Condição inicial	24
2.2.2	Difusão	28
2.2.3	Evolução das bolhas de gás	30
III	Modelos de equações diferenciais	39
3.1	Modelo de Epstein-Plesset	39
3.2	Modelo de equação diferencial quase-bidimensional	42
IV	Resultados	46
4.1	Sistema com uma única bolha	46
4.1.1	Modelo de rede	46
4.1.2	Modelo de equação diferencial quase-bidimensional	50
4.1.2.1	Tempo de colapso	50
4.1.2.2	Comportamento assintótico	53
4.2	Sistema com duas bolhas	55
4.3	Sistema com três bolhas	57
4.4	Sistemas com muitas bolhas	58
V	Conclusões e perspectivas	64
	Apêndices	66
	APÊNDICE A Difusão na interface de uma bolha de gás	67
	APÊNDICE B Fluxo na interface de uma bolha de gás	73
	APÊNDICE C Modelo de Epstein-Plesset	76
C.1	Comportamento assintótico de $r(t)$ para a bolha aumentando	76
C.2	Tempo de colapso para a bolha diminuindo	77
C.3	Comportamentos da solução da equação diferencial de Epstein-Plesset desprezando o termo de tensão superficial	80
	Referências	82

I Introdução

Neste capítulo apresentamos, além da contextualização sobre a formação de bolhas de gás em sistemas gás-líquido e as consequências causadas pela ação coletiva dessas bolhas de gás, as motivações que nos levaram a estudar estes tipos de sistemas e os objetivos específicos desse trabalho.

1.1 Contextualização

Desde pequeno, ao observarmos a natureza, nos tornamos bastante familiarizados com três fases da matéria: sólida, líquida e gasosa. Certos elementos e compostos estão naturalmente em um estado ou outro a uma determinada temperatura. Acostumamos com fato de pensar que, em um copo com água, são encontrados apenas molécula de água na fase líquida, o que é verdade apenas para um sistema fechado contendo H_2O pura a temperaturas entre 0 a 100 °C. Contudo, muitas vezes nos esquecemos de que materiais sólidos e líquidos guardam ou retém moléculas de gases diluídas em seus sistemas. Os gases dissolvidos presentes em uma solução podem levar à formação de bolhas de gás devido a uma série de fatores, sendo observada em uma situação de descompressão, isto é, quando a solução é submetida a uma redução de pressão. Por exemplo, ao abrirmos de forma repentina uma garrafa de água gaseificada, o gás carbônico dissolvido na solução sofre uma redução de pressão, o que resulta na diminuição da solubilidade de CO_2 no líquido. Isso implica que o gás dissolvido saia da solução e torne-se bolhas dentro do líquido.

Os peixes, por exemplo, para se estabelecerem em seus ambientes necessitam de gás oxigênio (O_2) dissolvido em água. Desta forma, o processo respiratório permite a captura das moléculas de O_2 dissolvidas na solução e a sobrevivência nesse habitat [1]. Da mesma forma, o corpo humano também está repleto de gases dissolvidos [2]. Alguns deles são usados ativamente, como o O_2 , que é reagente com os tecidos e órgãos do corpo humano. Já outros, como N_2 e He, não são metabolizados (inertes), contudo são transportados no sangue e tecidos [2]. De modo semelhante, o corpo humano durante atividade realizada em ambientes pressurizados, bolhas de gás podem ser formadas nos tecidos e na corrente sanguínea durante a descompressão [3]. Existem dois tipos de ambientes pressurizados: ambiente hipobárico e ambiente hiperbárico.

Quando um astronauta realiza uma caminhada espacial, que se refere a sua saída para o espaço a fim de realizar alguma montagem ou manutenção da estação espacial, é exposto a formação de bolhas de gás no sangue durante a descompressão. A estação espacial é pressurizada a 1 atm, o que é equivalente a pressão atmosférica ao nível do mar. Ao fazer uma caminhada no espaço, o astronauta usa um traje que está pressurizado a

uma pressão de 0,29 atm [4]. Se a descompressão da cabine for realizada de forma rápida para uma pressão mais baixa (ambiente hipobárico), resultará na formação de bolhas de gases pelo corpo. Por isso, algumas medidas devem ser tomadas para evitar o risco da formação de bolhas. Para isso, o astronauta respira oxigênio puro antes da exposição à baixa pressão, fazendo com que ocorra a eliminação do excesso de gás nitrogênio dos tecidos e da corrente sanguínea [4]. Assim, ele respira oxigênio puro por algumas horas na pressão normal da cabine e em seguida é reduzida a pressão da cabine, permanecendo ali por mais algumas horas respirando O_2 puro [4]. E, finalmente, após colocar o traje espacial, o astronauta continua respirando oxigênio puro por mais uma hora [4] antes de realizar a caminhada espacial. Tudo isso é realizado para evitar a formação de bolhas de gás pelo corpo.

Agora, em um ambiente hiperbárico, como no mergulho, a pressão ambiente aumenta debaixo da água devido a água ser mais densa que o ar. Durante a descida, a pressão em nossos corpos aumenta, fazendo com que uma quantidade maior de gases seja transportado pelo sangue e pelos tecidos [3]. Para equalizar as pressões (interna e externa), nossos corpos absorvem e acumulam mais gases dissolvidos do ar que respiramos. Ao retornar a superfície de forma rápida, reduzindo a pressão ambiente, os mecanismos naturais de liberação ficam sobrecarregados [5], ou seja, se a descompressão durante o retorno à superfície for realizada de forma inadequada, isso pode resultar na formação de bolhas de gases pelo corpo humano.

A ação coletiva das bolhas de gases pelo corpo formadas tanto em ambientes hipobáricos quanto em ambientes hiperbáricos pode acarretar em doença descompressiva [3, 5]. Existem diferentes estágios e formas da doença descompressiva, sendo classificada por meio dos sinais e sintomas manifestado: em Tipo 1 e Tipo 2. As do Tipo 1 são geralmente caracterizadas por pequenas dores nas articulações, erupções na pele com manchas e obstrução dos vasos linfáticos [5]. Os sintomas do Tipo 2 são mais graves e geralmente são divididos em três categorias: cardiopulmonar, orelha interna e neurológica [5]. A grande maioria dos casos é tratados com câmaras hiperbáricas [5], onde o corpo humano será submetido a uma pressão acima de 1 atm e é usado oxigênio puro durante a respiração, com o intuito de eliminar os gases inertes dos tecidos e da corrente sanguínea [3, 5].

Atualmente, existem modelos teóricos e estudos computacionais para descrever a evolução de bolhas em seres vivos no contexto da doença descompressiva. Na referência [6] podemos encontrar modelos de bolhas que abordam problemas acoplados de absorção e eliminação de gás e mudanças de pressão utilizando diferentes abordagens computacionais. As aplicações de algoritmos computacionais por mergulhadores e aviadores são frequentemente chamados de algoritmo de mergulho [6]. Historicamente, os primeiros algoritmos de mergulho com gás dissolvido retomam aos experimentos originais de Holdane [6]. Tais algoritmos podem ser encontrados em tabelas, medidores e programas de mergu-

lho. No entanto, a medida que os mergulhadores imergem cada vez mais fundo, ficando mais tempo e usando gases mistos, torna-se necessária a construção de novos algoritmos de mergulho.

O modelo de múltiplos tecidos (*Multitissue Model*-MTM) foi proposto por Haldane em 1950 [6, 7], onde a troca de gás inerte entre o sangue e os tecidos é impulsionada pelo gradiente de gás, isto é, a diferença entre a tensão sanguínea arterial e a tensão tecidual [6]. Já o modelo Termodinâmico (*Thermodynamic Model*-TM) proposto por LeMessurier & Hills em 1965 [6, 8] acopla tanto a difusão tecidual quanto as equações de perfusão sanguínea, levando em conta um sistema com simetria cilíndrica. E o modelo de gradiente de bolhas reduzido (*Reduced Gradient Bubble Model*-RGBM) desenvolvido por Wienke em 1990 [6] e atualizado em 2003 [6], considera gás solubilizado no líquido e gás em forma de bolhas, e contempla os fenômenos de descompressão/compressão e difusão como mecanismos evolutivos de bolhas de gás inerte [6].

Além desses modelos, resultados obtidos experimentalmente pelo nosso grupo de pesquisa para um sistema com bolhas de ar em um fluido com alguns parâmetros reológicos semelhantes aos do sangue humano mostram que, enquanto o número de bolhas diminui com o tempo, o raio médio aumenta [3, 9]. Portanto, as bolhas menores diminuem enquanto que as bolhas maiores aumentam, fenômeno que é chamado de amadurecimento de Ostwald. Posteriormente, com base no modelo empírico [9], os resultados experimentais do amadurecimento de Ostwald foram implementados ao mecanismo de difusão de gás entre bolhas ao Modelo RGBM em parceria com Bruce Weinke em 2018 (vide referência [10]). Para um caso específico do mergulho, obtiveram como resultado do planejamento um tempo total de mergulho igual a 219,5 minutos pelo RGBM e 228,5 minutos pelo RGBM-Ostwald ajustado aos dados experimentais [10]. Conseqüentemente, encontraram um aumento no tempo de mergulho devido à extensão no tempo de paradas descompressivas [10].

Um estudo recente da dinâmica de bolhas de gás em materiais macios utiliza do trabalho de Epstein-Plesset sobre a taxa de dissolução e crescimento de bolhas de gás em um líquido para torná-lo aplicável a uma bolha em um meio sólido elástico [11]. Na referência [11] observou-se uma relação da dinâmica de bolhas de gás em materiais macios com o problema da doença descompressiva, assim como a conexão com trabalhos sobre materiais viscoelásticos. Ao estender a abordagem de EP para uma bolha de gás localizadas em um sólido elástico levemente compressível, foi permitido modelar corretamente o crescimento e a dissolução de bolhas de gás no tecido extravascular do corpo humano. Com isso, foi possível derivar uma equação de taxa de crescimento/dissolução generalizada para uma bolha que é aplicável a bolhas de gás localizadas em materiais elásticos macios com propriedades semelhantes às de tecidos moles do corpo, como músculo e cartilagem [11]. Por fim, observou-se que uma bolha de gás pode ser metaestável e permanecer em um tamanho constante por algum tempo, ou pode crescer, em um meio que encontra-se

não saturado [11]. Isso indica que as bolhas de gás no tecido decorrentes da descompressão tenderão a persistir por mais tempo do que se estivessem em um líquido simples [11].

Existem também modelos que descrevem a nucleação homogênea e heterogênea de gotículas em um meio e que podem ser descritos no campo médio por uma equação de Smoluchowski modificada para uma certa distribuição de massas de gotículas [12]. Em modelos de nucleação homogênea, a nucleação das gotículas podem ocorrer em qualquer lugar no substrato, sendo depositadas aleatoriamente, o que leva ao crescimento de gotas existentes e à criação de novas gotas [12]. Por outro lado, em modelos de nucleação heterogênea, a nucleação se dá em regiões onde são encontradas partículas de poeira e defeitos do substrato [12]. Esse modelo, por exemplo, poderia ser adaptado e implementado para descrever a formação de bolhas de gases na corrente sanguínea e nos tecidos durante uma descompressão, uma vez que há formação de bolhas de gás pelo corpo através de nucleação homogênea e heterogênea [3].

Aqui estamos interessados em analisar, através de simulações computacionais, a evolução de bolhas de gás presentes em uma solução gás-líquido usando um novo modelo, que é uma adaptação de um modelo de rede proposto anteriormente [3, 13]. A ideia é avaliar a influência da interação entre as bolhas através de gradientes de concentração na solução e, possivelmente, observar o fenômeno de amadurecimento de Ostwald. A partir dessa fenomenologia, conjecturou-se que o amadurecimento de Ostwald poderia contribuir para o aumento do risco da doença descompressiva [3, 10]. No entanto, os principais modelos de descompressão não levam em consideração a influência do amadurecimento de Ostwald como agente evolutivo das bolhas de gás. Por isso, o nosso interesse em investigar computacionalmente a atuação do amadurecimento de Ostwald em bolhas de gás, tendo uma possível aplicação em medicina hiperbárica. E, se a influência do amadurecimento de Ostwald em sistemas gás-líquido for relevante para alterar efeitos fisiológicos, nosso estudo poderá contribuir para o desenvolvimento de novas tabelas de mergulho e também para a construção de um novo algoritmo que auxilie no planejamento de paradas descompressivas e/ou protocolos utilizados em medicina hiperbárica.

1.2 Motivação e justificativas particulares

O trabalho experimental de Duncan e Needham [14] sobre a dissolução de micropartículas de gás em uma solução aquosa, mostra o quão difícil é realizar estudos experimentais que permitem criar e manipular microbolhas de ar, com raios de 5-50 μm , altamente diluídas e registrar, com precisão, o tamanho da bolha à medida que essa diminui com o tempo. As bolhas de gás foram manipuladas e observadas usando uma técnica a qual deram o nome de “micropipeta” [14]. Essa técnica tem o inconveniente de necessitar de uma pressão de sucção para acomodar uma única bolha de gás na região analisada por um microscópio óptico com a intenção de avaliar a eficácia do modelo de Epstein-Plesset

para a dissolução da bolha de gás.

Mais recentemente, no Laboratório de Microfluídica e Fluido Complexos do Departamento de Física (DPF) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), estudos experimentais preliminares foram desenvolvidos a fim de descrever o amadurecimento de Ostwald para um sistema de bolhas de ar presente em um fluido com alguns parâmetros reológicos semelhantes aos do sangue humano [9].

Para a realização dos experimentos, uma câmara de confinamento foi construída para o isolamento das bolhas e para a análise por meio do microscópico óptico [9]. O dispositivo possui duas aberturas que são conectadas por tubos de silicone que permitem a introdução ou a remoção da solução com bolhas por meio de seringas, conforme observado na Figura 1.1 (à esquerda), que mostra a câmara de confinamento com uma amostra de bolhas no microscópico. O espaço interno da câmara de confinamento é aproximadamente 8 mm de largura por 35 mm de comprimento e cerca de 1 mm de altura [9].

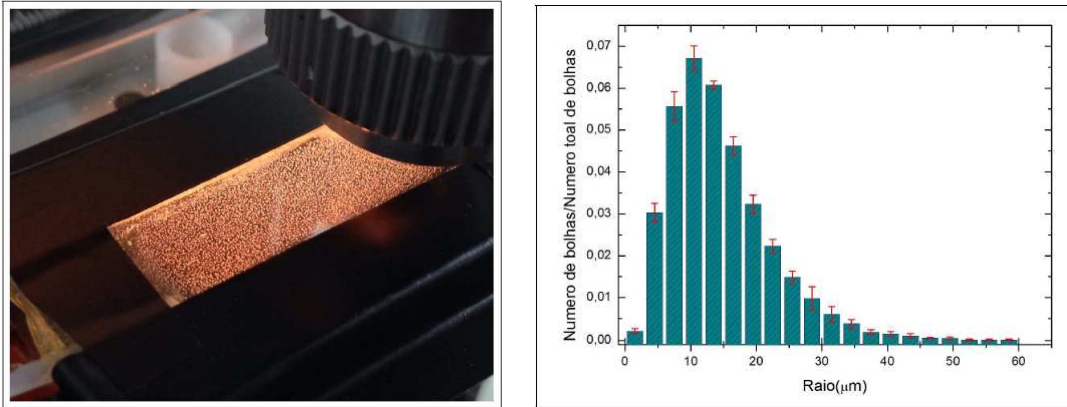


Figura 1.1 – À esquerda: câmara de confinamento de bolhas de gás utilizada para o isolamento das bolhas e para a análise por meio do microscópico óptico. Figura retirada da referência [9]. À direita: gráfico da distribuição média inicial para os tamanhos das bolhas. Foram analisados quatro distribuições e feito uma média sobre o número de bolhas para cada intervalo de raio. Figura retirada da referência [9].

As bolhas são produzidas na solução por agitação mecânica. Para evidenciar a reprodutibilidade do método, foram comparadas as condições iniciais de quatro experimentos. O resultado da distribuição inicial de tamanhos para as bolhas de gás pode ser observado na Figura 1.1 (à direita), onde é apresentado o gráfico da distribuição média normalizada. Segundo indicado na referência [9], os tamanhos das bolhas de gás na solução obedecem uma distribuição normalizada de raios iniciais $f(r, 0)$ que se comporta como uma distribuição q -Weibull [15]

$$f(r, 0) = (2 - q) \left(\frac{\kappa}{\lambda}\right) \left(\frac{r}{\lambda}\right)^{\kappa-1} \left[1 - (1 - q) \left(\frac{r}{\lambda}\right)^{\kappa}\right]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (1.1)$$

onde $q = 1,32$, $\kappa = 2,69$ e $\lambda = 11,98 \mu\text{m}$, obtidos experimentalmente no instante de

tempo $t = 0$ s, valores estes que foram obtidos através de um ajuste não linear sobre os pontos experimentais do gráfico exibido na Figura 1.1 (à direita). A partir dos dados experimentais calculamos uma fração de área $\phi(0)$ ocupada pelas bolhas presentes na câmara de confinamento referente ao tempo inicial $t = 0$ s. O painel (a) da Figura 1.2 exibe uma imagem do campo de observação do microscópio óptico usado durante o experimento para realizar a leitura das bolhas de gás presente na solução. As dimensões do campo de observação do microscópio são iguais a $2250 \mu\text{m}$ de comprimento por $1790 \mu\text{m}$ de largura [9], valores menores que as dimensões da câmara de confinamento. Para varrer toda a câmara de confinamento, uma mesa de deslocamento foi construída, permitindo a captura de imagens de várias regiões da câmara. A região analisada é feita ao longo do comprimento da câmara de confinamento e a programação funciona conforme o painel (b) da Figura 1.2. Para mais informações sobre o procedimento vide referência [9].

Com a imagem do painel (a) da Figura 1.2 conseguimos calcular um valor de área $A = 3548649 \mu\text{m}^2$ para a região em branco com presença de bolhas de gás. Na referência [9], o número de bolhas distribuídas nas 10 regiões analisadas pelo microscópio para o tempo $t = 0$ é igual a 10600 unidades e a distribuição média inicial para seus tamanhos é dada pelo gráfico da Figura 1.1 (à direita). Portanto, a área ocupada pelas bolhas será dada por um somatório sobre a curva da Figura 1.1 (à direita)

$$A_B = \bar{N}_B \sum_{n=1}^{n_{\max}} [\pi r_n^2 f(r_n) \Delta r], \quad (1.2)$$

onde A_B é área ocupada pela bolhas, $\bar{N}_B = 10600$ número total de bolhas, r_n o valor de raio analisado e pertence ao intervalo de 1 a $60 \mu\text{m}$, $f(r_n)$ é a densidade de probabilidade e $\Delta r = 3 \mu\text{m}$ refere-se ao valor de espaçamento usado no gráfico da Figura 1.1 (à direita). Portanto, o valor da área ocupada pelas bolhas é $A_B = 9124352 \mu\text{m}^2$, e a área total do sistema é igual a $A_{\text{tot}} = 10 \times A = 35486490 \mu\text{m}^2$. Logo, a nossa estimativa para a fração de área experimental é igual a $\bar{\phi}_{\text{exp}} = A_B/A_{\text{tot}} = 0,257$.

Dentre os experimentos realizados e apresentados na referência [9], destacamos dois: o experimento sem fluxo e com fluxo constante. Ao comparar estes experimentos, percebemos que sistemas com vazões aplicadas não promoveram uma mudança significativa na evolução das bolhas de gás. A fração volumétrica e o raio médio do sistema ao longo do tempo não apresentaram alterações significativas. Isto é justificado observando a imagem da câmara de confinamento das bolhas, vide Figura 1.1 (à esquerda). Esta possui uma espessura da ordem de milímetros, porém, por ação do empuxo as bolhas ficam confinadas na parte de cima da lâmina, com uma espessura na faixa de $100 \mu\text{m}$ que corresponde ao diâmetro da maior bolha observada. Portanto, o crescimento das bolhas ocorre devido à difusão realizada apenas nessa faixa de $100 \mu\text{m}$. A parte inferior a $100 \mu\text{m}$ não influencia diretamente no crescimento das bolhas presentes na solução. No sistema com fluxo constante, toda solução que é injetada na câmara de confinamento acaba passando

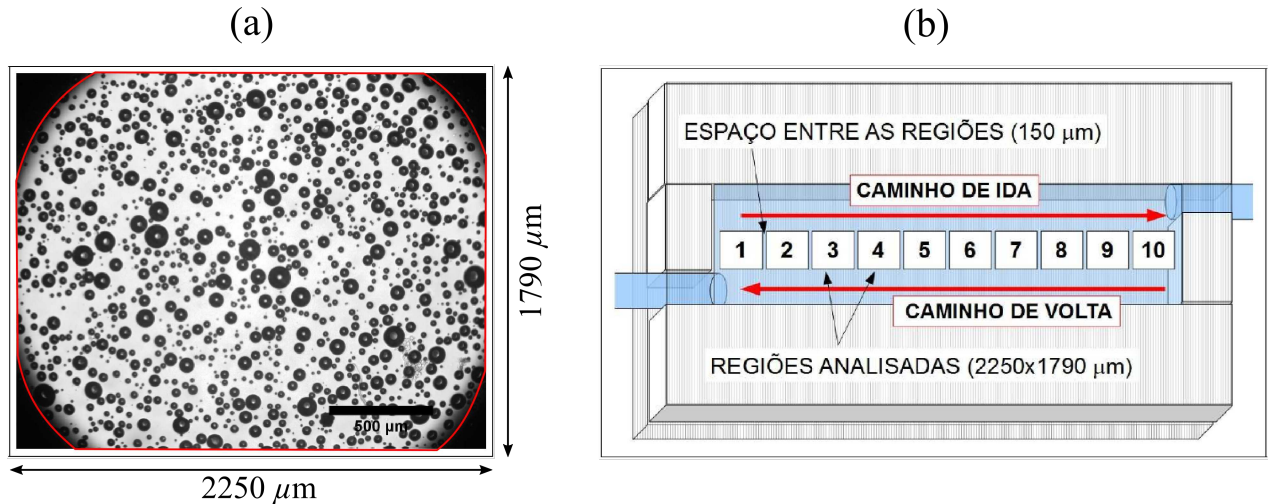


Figura 1.2 – (a) Imagem obtida com a lente de um microscópio óptico [9] com dimensões iguais a $2250 \mu\text{m}$ de comprimento por $1790 \mu\text{m}$ de largura. (b) Regiões analisadas pelo microscópio óptico com o auxílio da mesa de deslocamento. As regiões estão enumeradas de 1 até 10 com espaçamento de $150 \mu\text{m}$ entre cada uma das regiões. Figuras retiradas da referência [9].

por baixo das bolhas de gás. Logo, a montagem experimental poderia ser aproximada por um sistema quase-bidimensional.

Para o experimento em que não há fluxo constante, percebeu-se que o sistema evoluiu de um raio inicial médio de $18,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ para um valor de $42 \pm 2 \mu\text{m}$ e o número de bolhas variou de $(1,00 \pm 0,06) \times 10^4$ diminuiu para $(1,4 \pm 0,4) \times 10^3$ durante as primeiras 22,5 horas de experimento [9], conforme observado na Figura 1.3. A diminuição do número de bolhas e o aumento do raio médio levaram a concluir que as bolhas menores tendem a colapsar, e as bolhas maiores a crescerem. Portanto, esses resultados sugerem uma possível contribuição do amadurecimento de Ostwald para o processo evolutivo das bolhas de gás. Com isso, fomos motivados a estudar, através de simulações computacionais, sistemas com bolhas de gás presentes em uma solução que possuíssem condições iniciais próximas dos experimentos, ou seja, simulações que levam em consideração a distribuição de tamanhos de raios e a fração de área observadas nos experimentos.

1.3 Objetivos específicos

Os objetivos centrais desse trabalho são:

- investigar a evolução de bolhas de gás nitrogênio (N_2) presentes em uma solução com parâmetros reológicos semelhantes aos do sangue humano, isto é, tensão superficial (σ), constante de solubilidade de Henry (H) e constante de difusão (D), a partir de um novo algoritmo computacional baseado no modelo de rede introduzido na referência [13];

- desenvolver um modelo de equação diferencial quase-bidimensional, baseado no modelo de Epstein-Plesset [16], para um sistema formado por uma única bolha de gás, com a finalidade de validação do modelo de rede.

Para atingir tais objetivos iniciamos nosso estudo com sistemas mais simples, contendo apenas uma única bolha presente no centro da solução, seguindo para sistemas mais complexos contendo um número maior de bolhas de gás, que levam em consideração dados obtidos experimentalmente.

1.4 Organização da dissertação

A dissertação foi organizada da seguinte forma: no Capítulo II realizamos a descrição do modelo de rede, onde iniciamos uma breve discussão sobre a fenomenologia envolvida na elaboração do modelo e apresentamos uma nova proposta de algoritmo computacional para que seja possível simular a difusão de gás entre bolhas num sistema bidimensional. No Capítulo III, apresentamos dois modelos de equações diferenciais, o modelo de Epstein-Plesset (EP) e o modelo de equação diferencial quase-bidimensional. Nesse capítulo, são desenvolvidas equações diferenciais para o raio em função do tempo para uma única bolha presente em um sistema em coordenadas esféricas (modelo EP) e em coordenadas cilíndricas (modelo de equação diferencial quase-bidimensional).

Os resultados obtidos através das simulações computacionais são apresentados no Capítulo IV. Iniciamos o capítulo de resultados com sistemas mais simples, contendo uma única bolha de gás na solução, onde comparamos os resultados do modelo de rede com os do modelo de equação diferencial quase-bidimensional. Além disso, fizemos um estudo

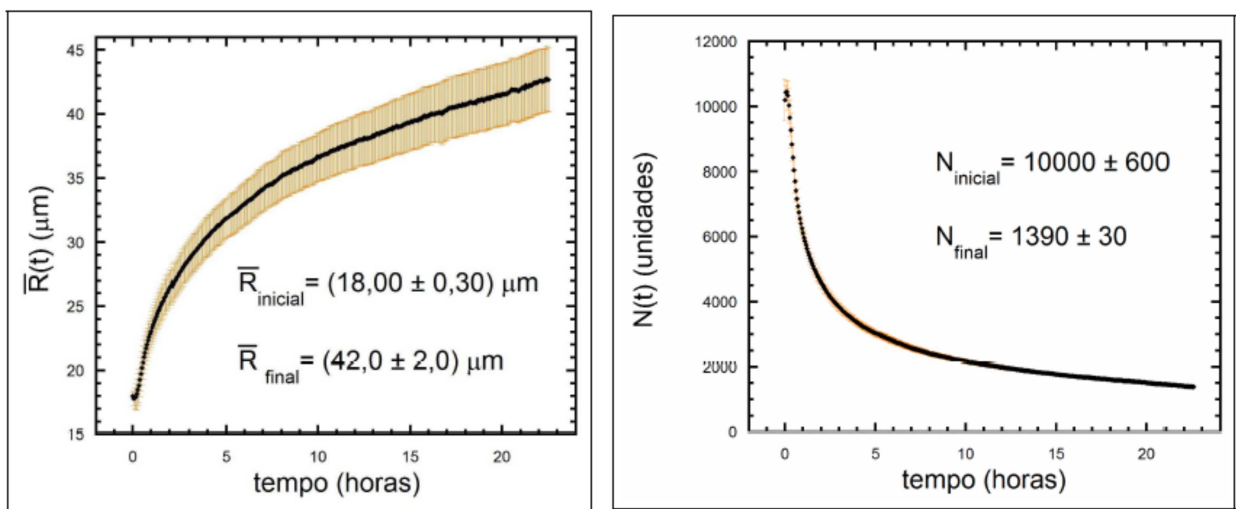


Figura 1.3 – Médias sobre cinco repetições do experimento. Gráfico à esquerda: evolução do raio médio. Gráfico à direita: evolução do número de bolhas. Os resultados foram obtidos para as primeiras 22,5 horas de experimento. Figuras retiradas da referência [9].

do tempo de colapso para uma bolha diminuindo em função do tamanho do sistema e uma análise do comportamento assintótico de $r(t)$ para a bolha aumentando. Em seguida, estudamos a evolução temporal dos raios das bolhas para um sistema com duas e três bolhas de gás presentes na solução. Por fim, encerramos o capítulo apresentando resultados para sistemas contendo muitas bolhas de gás. Nesse caso, foram levados em consideração dados experimentais para a configuração inicial do sistema. Finalizamos com o Capítulo V, no qual apresentamos as conclusões e perspectivas de estudos que poderão ser realizados futuramente.

II Descrição e implementação do modelo de rede

O algoritmo utilizado para implementar o modelo de rede pode ser descrito por uma sequência de instruções ou comandos realizados de maneira sistemática que tem, como objetivo, por meio do método de diferenças finitas, modelar e simular computacionalmente a difusão de gás entre bolhas em uma solução bidimensional (2D) e a evolução das bolhas de gás. A seguir apresentamos tanto a fenomenologia do modelo quanto o algoritmo computacional desenvolvido durante a pesquisa.

2.1 Fenomenologia do modelo

A construção do modelo é baseada em uma rede quadrada bidimensional, discreta e finita, de dimensão $L \times L$, a qual é composta por sítios que podem pertencer a bolhas ou solução. O sistema é considerado como aberto, e assume-se um valor de concentração C_f que é constante na fronteira, o que leva a um fluxo dependente do tempo, de forma que o número de moléculas de gás dentro do sistema não seja conservado. As bolhas são consideradas tridimensionais (3D) e distribuídas aleatoriamente pela rede, evitando tanto o contato e a sobreposição entre elas quanto o contato das interfaces das bolhas com as regiões limites da rede. Contudo, a difusão de gás pela solução é realizada apenas no plano bidimensional (2D).

Assim como proposto originalmente [13], o modelo também pode ser desenvolvido para sistemas fechados, por exemplo, com condição de contorno periódica. No entanto, o sistema considerado como aberto contempla outras situações de interesse. Considerar uma concentração na fronteira da rede igual a C_f e fixa no tempo pode se aproximar de uma situação real onde os tecidos de um mergulhador liberam gases para a corrente sanguínea, processo conhecido como *off-gassing*, isto seria equivalente a situação onde a concentração na fronteira da rede fornece gás para solução. Podemos pensar, também, no processo inverso, denominado *on-gassing*, em que tecidos absorvem gás da corrente sanguínea. O análogo a isto seria as extremidades da rede absorvendo gás dissolvido na solução.

Uma bolha de gás crescerá ou dissolverá em uma solução dependendo de dois fatores principais: a concentração (insaturada ou supersaturada) de gás dissolvido na solução e a sobrepressão de Laplace que é criada no interior da bolha. Portanto, suponhamos uma bolha esférica de raio r presente em uma solução gás-líquido com concentração de gás dissolvida igual a C_S num tempo t . Assumindo que o sistema foi equilibrado à uma pressão \bar{P} e temperatura T constantes, e que a tensão superficial σ não depende de r

[17], a equação para a pressão interna de uma bolha no tempo t é dada pela equação de Young-Laplace [17]

$$P(t) = \bar{P} + \frac{2\sigma}{r(t)}. \quad (2.1)$$

Logo, a concentração “molar” de gás no interior da bolha é calculada através da equação de estado para um gás ideal [17]

$$C(t) = \frac{P(t)}{RT}, \quad (2.2)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais.

A concentração de gás presente na interface da bolha de raio r é dada pela lei de Henry [18], que descreve o equilíbrio do gás presente no interior da bolha com o gás presente no líquido em contato com a bolha. Assim, a concentração de gás na interface da bolha é dada por [18]

$$C_H(t) = P(t)H, \quad (2.3)$$

onde H é a constante de solubilidade de Henry. Substituindo $P(t)$ na equação (2.3) pela expressão (2.1) tem-se como resultado

$$C_H(t) = \left[\bar{P} + \frac{2\sigma}{r(t)} \right] H. \quad (2.4)$$

Então, se a concentração de gás na interface da bolha estiver com valor igual a C_H , a bolha encontra-se em equilíbrio com a solução gás-líquido.

O transporte de gás pela solução ocorre devido à difusão, que é responsável pela propagação de gás no líquido, nada mais que um fenômeno de transporte. A difusão é responsável pela distribuição gradual das moléculas de gás pela solução, que altera a concentração de gás quando há um gradiente de concentração no sistema. Para descrever o processo de difusão de gás pela solução utilizamos das leis de Fick [17] propostas por Adolf Fick em 1855. A primeira lei de Fick relaciona o fluxo difusivo ao gradiente de concentração. Fick postulou que o fluxo vai de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração, com magnitude proporcional ao gradiente de concentração. A lei pode ser escrita da seguinte forma [17]

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C_S, \quad (2.5)$$

onde \vec{J} é o vetor fluxo de difusão, D o coeficiente de difusão, ou difusividade, de moléculas de gás no líquido e $\vec{\nabla}C_S$ o gradiente de concentração de gás na solução. A segunda lei de Fick, conhecida também por equação de difusão, pode ser derivada da primeira lei de Fick e da conservação de massa. Tomando o divergente da equação (2.5) e supondo que o coeficiente de difusão D seja constante, temos que

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -D\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}C_S). \quad (2.6)$$

então, substituindo $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$ pela equação de conservação de massa, que é dada por [17]

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial C_S}{\partial t}, \quad (2.7)$$

obtemos a equação de difusão para um sistema contínuo [17]

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D\nabla^2 C_S. \quad (2.8)$$

Supondo que no instante de tempo t a concentração de gás na interface da bolha é igual a $C_H(t)$, ou seja, a bolha encontra-se em equilíbrio com a solução. Num instante de tempo posterior $t + \Delta t$, isto é, após a difusão do gás na solução, a concentração de gás na interface da bolha poderá ter sido alterada, de modo que essa não estará mais no estado de equilíbrio com a concentração de gás presente no interior da bolha. Assim sendo, apenas duas situações podem ocorrer, a bolha diminuir ou aumentar de tamanho. Para a bolha diminuir de tamanho a concentração na interface deve estar abaixo da concentração de equilíbrio (C_H) dada pela equação 2.4. Nesse caso, parte do gás presente no interior da bolha será cedido à interface até essa atingir a concentração de equilíbrio. Já para bolha aumentar de tamanho, a concentração de gás na interface deve estar acima da concentração de equilíbrio (C_H). Com isso, parte do gás presente na interface será absorvido pela bolha.

2.2 Algoritmo

A implementação das simulações computacionais do modelo de rede é dividida em três etapas: condição inicial, difusão e evolução do tamanho das bolhas. Cada etapa possui atribuições específicas, por exemplo a condição inicial, etapa um, é responsável pela construção da configuração inicial do sistema; a difusão, etapa dois, é encarregada pela dissolução das moléculas de gás pela rede em resposta a diferença de concentrações de gás; e, por fim, a evolução das bolhas de gás, etapa três, efetua a troca de moléculas de gás das bolhas com a solução. As etapas dois e três são retomadas criando um ciclo iterativo, ou seja, essas etapas são repetidas por um determinado período de tempo escolhido arbitrariamente.

Dada uma distribuição $f(r_n, t = 0)$ de tamanhos inicial das bolhas, o número N_B de bolhas presente no sistema (ou fração de área ϕ') e a concentração C_f nas regiões extremas da rede, a evolução do sistema é dada através do nosso algoritmo, que é descrito a seguir.

2.2.1 Condição inicial

- Definir parâmetros:

- Tamanho da rede (L [μm]).
- Concentração de gás na fronteira do sistema (C_f [mol/m^3]).
- Pressão parcial (\bar{P} [Pa]).
- Tensão superficial (σ [N/m]).
- Temperatura (T [K]).
- Constante universal dos gases ideais (R [(Pa·m³)/(mol·K)]).
- Constante de Henry (H [mol/(Pa·m³)]).
- Definir o tamanho (r_n [μm]) e o número (N_B) de bolhas em $t = 0$.
 - N_B pode ser escolhido arbitrariamente ou a partir de uma fração de área específica ϕ' , tal como descrito abaixo.
 - Faça para n -ésima bolha e para todo n , até que a fração de área do sistema (ϕ [μm^2]) seja igual ϕ' . A fração de área é calculada como

$$\phi = \frac{1}{A_T}(A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_{N_B}), \quad (2.9)$$

onde $A_n = \pi r_n^2$ [μm^2] é a área da n -ésima bolha e $A_T = L^2$ [μm^2] a área total da rede.

- * Gerar um valor de raio aleatório (r_n [μm]) no intervalo de $r_n \in \mathbb{R} : 1 \leq r_n \leq r_{\text{max}}$.
- * Gerar um valor z aleatório no intervalo de $z \in \mathbb{R} : 0 < z < 1$.
- * Calcular o valor da função de distribuição para r_n gerado. A função de distribuição é dada por uma $f(r_n, t = 0)$.
- * Definir r^* [μm] como o valor de r que corresponde ao máximo da função de distribuição $f(r, t = 0)$.
- * Definir $f'(r_n) = f(r_n)/f(r^*)$. Se $z < f'(r_n)$, aceita o valor de r_n . Se $z > f'(r_n)$, não aceita o valor de r_n e um novo valor de r_n é gerado e checado, até que o valor seja aceito.
- Definir, de forma aleatória, as posições i_n, j_n dos centros das N_B bolhas pela rede. Evitar o contato e a sobreposição entre bolhas e o contato das interfaces das bolhas com os sítios que pertencem à fronteira da rede.
 - Definir distância $d_{\text{min}}^{m,n}$, onde $d_{\text{min}}^{m,n} = 2(r_m + r_n)$ é utilizada como a menor distância permitida entre a n -ésima e a m -ésima bolhas.
 - Escolher um parâmetro d_{min}^f para definir a menor distância entre o centro da n -ésima bolha até alguma das quatro extremidades da rede, para evitar o contato e sobreposição com uma das extremidades da rede, $d_n^f > (d_{\text{min}}^f + r_n)$.

- Calcular a pressão P_n [Pa] na n -ésima bolha e para todo o n , dada pela equação (2.1) de Young-Laplace

$$P_n = \bar{P} + \frac{2\sigma}{r_n}. \quad (2.10)$$

- Calcular a concentração C_n [mol/m³] na n -ésima bolha e para todo o n , dada pela equação (2.2), equação de estado para os gases ideais,

$$C_n = \frac{P_n}{RT}. \quad (2.11)$$

- Calcular a concentração de Henry C_n^H [mol/m³] para a n -ésima bolha e para todo o n de acordo com a equação (2.3)

$$C_n^H = P_n H. \quad (2.12)$$

- Cada sítio recebe um rótulo $S(i, j)$, antes de tudo é necessário zerar os rótulos de cada sítio da rede, isto é, fazer $S(i, j) = 0$ para $i, j \in [1, L]$.

- Definir a concentração de gás $C_{i,j}$ [mol/m³] e o rótulo $S(i, j)$ para os sítios i, j que pertencem a n -ésima bolha. Faça para n -ésima bolha e para todo n .

– Faça para todo ¹ $i \in [i_n - \text{NINT}(r_n - 1), i_n + \text{NINT}(r_n + 1)]$.

– Faça para todo $j \in [j_n - \text{NINT}(r_n - 1), j_n + \text{NINT}(r_n + 1)]$.

* Se $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n - 1)$, onde $d_n(i, j) = \ell \times [(i - i_n)^2 + (j - j_n)^2]^{(1/2)}$, o sítio i, j faz parte da n -ésima bolha e $C_{i,j}$ recebe $C_n = P_n/(RT)$, vide Figura 2.1. Além disso, $S(i, j)$ recebe o rótulo 1, $S(i, j) = 1$.

* Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n)$, o sítio i, j pertence à solução e faz divisa com sítios da n -ésima bolha (sítio vizinho com a n -ésima bolha), $C_{i,j} = C_n^H$, vide Figura 2.1.

- Definir rótulos $S(i, j)$ negativos para os sítios que pertencem à solução e que estão nas interfaces das bolhas, isto é, sítios que são vizinhos de sítios com rótulo $S(i, j) = 1$.

– Faça para todo $i \in [1, L]$.

– Faça para todo $j \in [1, L]$.

* Se $S(i, j) = 0$, faça

1. Se $S(i - 1, j) > 0$, então

a) Se $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -5$ (bolha a esquerda e acima).

¹ Aqui o valor $[r] = \text{NINT}(r)$ corresponde ao número inteiro mais próximo de r arredondando para baixo ou para cima. Por exemplo, $[4, 6237] = \text{NINT}(4, 6237) = 5$ e $[2, 314] = \text{NINT}(2, 314) = 2$.

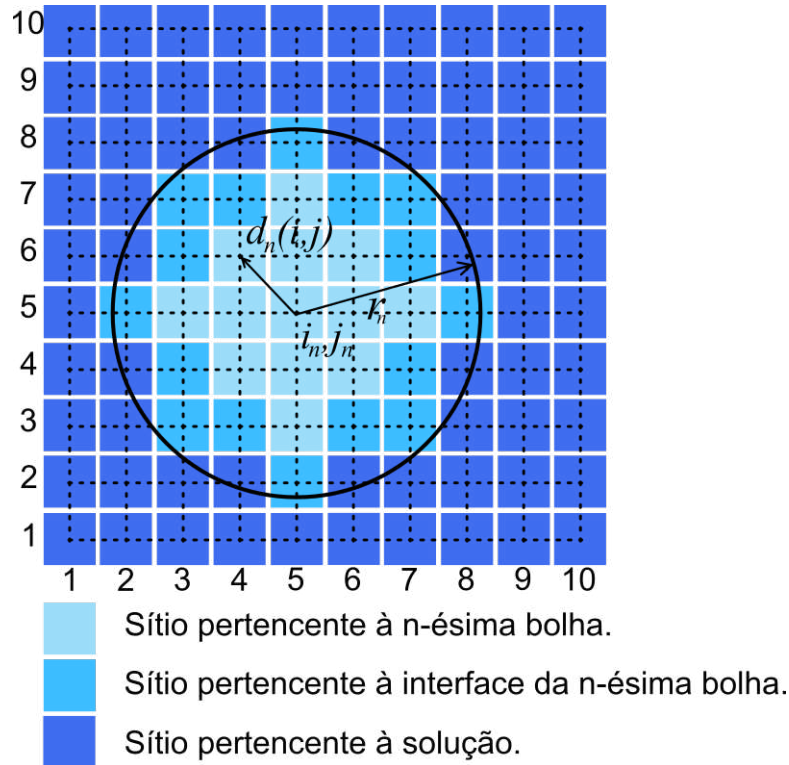


Figura 2.1 – Representação esquemática da n -ésima bolha de raio r_n centrada em $i_n = 5$ e $j_n = 5$. Sítios que pertencem à n -ésima bolha estão representados pela cor azul claro, os que estão na interface da n -ésima bolha pela cor azul intermediário e os que pertencem à solução pela cor azul escuro. Se $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n - 1)$, onde $d_n(i, j) = \ell \times [(i - i_n)^2 + (j - j_n)^2]^{(1/2)}$, o sítio i, j faz parte da n -ésima bolha. Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n)$, o sítio i, j pertence à interface da n -ésima bolha (sítio vizinho). Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n)$, o sítio pertence à solução.

- b) Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -6$ (bolha a esquerda e abaixo).
 - c) Se não $S(i, j) = -1$ (bolha a esquerda).
 2. Se não se $S(i + 1, j) > 0$, então
 - a) Se $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -7$ (bolha a direita e acima).
 - b) Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -8$ (bolha a direita e abaixo).
 - c) Se não $S(i, j) = -2$ (bolha a direita).
 3. Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -4$ (bolha abaixo).
 4. Se não $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -3$ (bolha acima).
- Definir concentrações iniciais $C_{i,j}$ [mol/m³] para os sítios que pertencem à solução. A concentração inicial corresponde a um estado estacionário, onde assume-se que não só a concentração C_f nos sítios da fronteira mas também as concentrações C_n^H nos sítios localizados nas interfaces das bolhas são constantes.

- Os valores iniciais para $C_{i,j}$ são obtidos através das equações de difusão discretizadas apresentadas na Seção 2.2.2. O valor arbitrário inicial para concentração presente na solução é dada pela seguinte equação

$$C_0 = \frac{1}{2} \left[\left(\bar{P} + \frac{2\bar{\sigma}}{r^*} \right) + C_f \right]. \quad (2.13)$$

- A atualização dos valores de $C_{i,j}$ é realizada até $\varepsilon_k < 10^{-5}$, onde ε_k é dado

$$\varepsilon_k = \frac{1}{\sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \delta_{S_{i,j},0}} \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L \frac{|C_{i,j}^k - C_{i,j}^{k-1}|}{C_{i,j}^{k-1}} \quad (2.14)$$

e $\delta_{S_{i,j},0}$ é uma delta de Kronecker. Se o label de $S(i,j)$ for menor ou igual a zero a delta vale 1, caso contrário possui valor 0.

- Calcular o valor do número de moles mínimo n_{\min} [mol] para que o discriminante do método analítico² seja maior que zero, $\Delta > 0$,

$$n_{\min} = \frac{128}{81} \frac{\pi \sigma^3}{RT \bar{P}^2}. \quad (2.15)$$

- Elaborar uma tabela com o número de sítios ocupados por uma bolha genérica de raio r para cada valor de raio discreto (inteiro, definindo como $[r] = \text{NINT}(r - 1)$).

2.2.2 Difusão

- Definir parâmetros:
 - Coeficiente de difusão (D [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]).
 - Escala de comprimento característico e tamanho linear de um sítio da rede (ℓ [μm]).
 - Escala de tempo característico é dado por $\tau = \ell^2/(4D)$ e o intervalo de discretização do tempo por $\Delta t = \alpha\tau$, com α no intervalo de 0, $1 \leq \alpha \leq 5$.
- Se o sítio i, j for solução, atualiza a concentração de gás via equação de difusão bidimensional

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right), \quad (2.16)$$

a qual pode ser discretizada de acordo com os procedimentos numéricos descritos na referência [19]. Se houverem bolhas na vizinhança, a discretização da equação de difusão, equação (2.16), é realizada de maneira diferente. A princípio existem 16 configurações/discretizações possíveis, contudo, como não é permitido que bolhas

² Essa equação foi obtida fazendo $\Delta = 0$, onde Δ é dado pela equação (2.34).

estejam a uma distância menor que 3 sítios entre as suas interfaces, restringimos a análise para apenas 9 configurações. As justificativas físicas para as expressões utilizadas em cada caso são encontradas no apêndice A.

1. Ausência de sítios pertencentes à quaisquer bolhas na vizinhança de i, j ($S(i, j) = 0$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i-1,j}(t) + C_{i+1,j}(t) - 4C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t) + C_{i,j-1}(t)], \quad (2.17)$$

a qual corresponde a equação (2.16) discretizada (vide referência [19]).

2. Presença de um sítio pertencente à alguma bolha na vizinhança de i, j .

- Sítio pertencente à alguma bolha à esquerda de i, j ($S(i, j) = -1$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i+1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t) + C_{i,j-1}(t)]. \quad (2.18)$$

- Sítio pertencente à alguma bolha à direita de i, j ($S(i, j) = -2$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i-1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t) + C_{i,j-1}(t)]. \quad (2.19)$$

- Sítio pertencente à alguma bolha acima de i, j ($S(i, j) = -3$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i-1,j}(t) + C_{i+1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t)]. \quad (2.20)$$

- Sítio pertencente à alguma bolha abaixo de i, j ($S(i, j) = -4$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i-1,j}(t) + C_{i+1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t)]. \quad (2.21)$$

3. Presença de dois sítios pertencentes à alguma bolha na vizinhança de i, j .

- Sítio pertencente à alguma bolha à esquerda e acima de i, j ($S(i, j) = -5$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i+1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t)]. \quad (2.22)$$

- Sítio pertencente à alguma bolha à esquerda e abaixo de i, j ($S(i, j) = -6$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i+1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t)]. \quad (2.23)$$

- Sítio pertencente à alguma bolha à direita e acima de i, j ($S(i, j) = -7$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i-1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t)]. \quad (2.24)$$

- Sítio pertencente à alguma bolha à direita e abaixo de i, j ($S(i, j) = -8$), faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta[C_{i-1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t)]. \quad (2.25)$$

Onde $\beta = D\Delta t/\Delta x^2 = \alpha/4$ [adimensional], sendo que $\Delta x = \ell$.

- O sistema é considerado aberto, onde a concentração é fixa e igual C_f no contorno da rede. Portanto a difusão nos sítios das extremidades da rede são dadas por

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta [C_f + C_{i+1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) + C_{i,j+1}(t) - 4C_{i,j}(t)], \quad (2.26)$$

onde $i = 1$ e j vai de 1 até L ;

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta [C_{i-1,j}(t) + C_f + C_{i,j-1}(t) + C_{i,j+1}(t) - 4C_{i,j}(t)], \quad (2.27)$$

onde $i = L$ e j vai de 1 até L ;

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta [C_{i-1,j}(t) + C_{i+1,j}(t) + C_f + C_{i,j+1}(t) - 4C_{i,j}(t)], \quad (2.28)$$

onde i vai de $i = 1$ até L e $j = 1$;

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \beta [C_{i-1,j}(t) + C_{i+1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) + C_f - 4C_{i,j}(t)]. \quad (2.29)$$

onde i vai de $i = 1$ até L e $j = L$. A concentração constante nas bordas é especificada em todos os momentos t como $C_{0,j}(t) = C_{L+1,j}(t) = C_{i,0}(t) = C_{i,L+1}(t) = C_f$ para i e j variando de 1 até L .

2.2.3 Evolução das bolhas de gás

Após cada passo de difusão, são realizados os seguintes passos: definir uma sequência aleatória para atualização das N_B bolhas existentes no sistema; e faça para n -ésima bolha e para todo n .

- Calcular o volume V_n [m³] da n -ésima bolha

$$V_n = \frac{4}{3}\pi r_n^3. \quad (2.30)$$

- Calcular o número de moles n_n [mol] da n -ésima bolha

$$n_n = C_n V_n. \quad (2.31)$$

- Calcular a concentração de Henry C_n^H [mol/m³] da n -ésima bolha de acordo com a equação 2.3

$$C_n^H = P_n H. \quad (2.32)$$

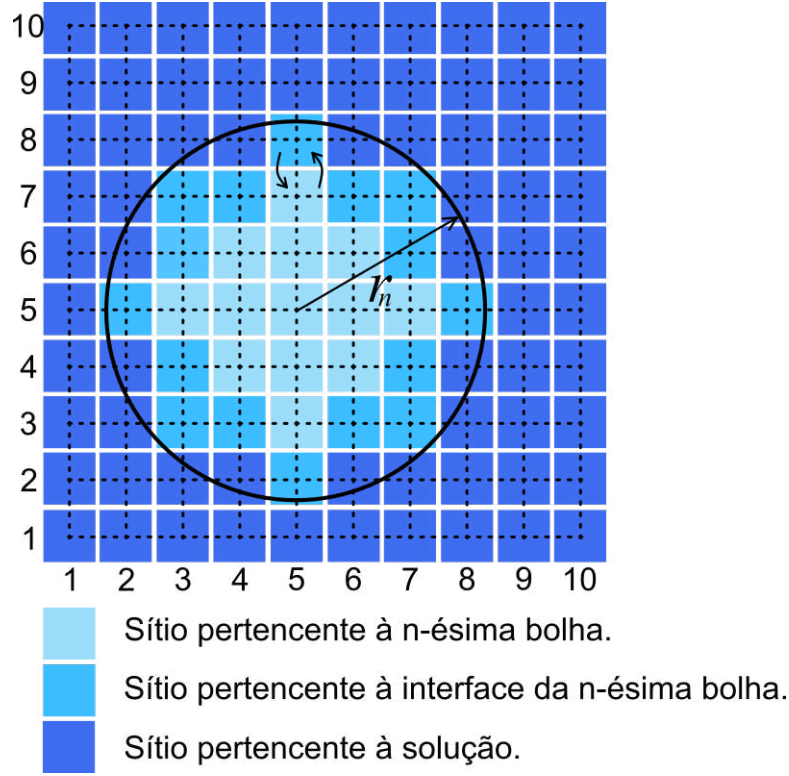


Figura 2.2 – Desenho esquemático ilustrando a região de troca de moléculas de gás entre a n -ésima bolha (região azul claro) e os sítios i, j pertencentes à interface da n -ésima bolha (região azul intermediário).

- Calcular a troca de partículas da n -ésima bolha com os sítios i, j pertencente à interface da n -ésima bolha, vide Figura 2.2.
 - Faça para todo $i \in [i_n - \text{NINT}(r_n(t) - 1), i_n + \text{NINT}(r_n(t) + 1)]$.
 - Faça para todo $j \in [j_n - \text{NINT}(r_n(t) - 1), j_n + \text{NINT}(r_n(t) + 1)]$.
 - * Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t))$, o sítio i, j pertence à solução e está localizado na interface da n -ésima bolha no tempo t , então, calcule-se
 - $\Delta n_n^{i,j} = (C_{i,j}(t) - C_n^H(t))V_\ell$, onde $V_\ell = \ell^3$ [m³] é o volume de um sítio.
 - $n_{i,j}(t + \Delta t) = n_{i,j}(t) - \Delta n_n^{i,j} = C_n^H(t)V_\ell$.
 - Observação:
 1. Se $\Delta n_n^{i,j} > 0$, temos $C_n^H(t) < C_{i,j}(t)$, assim a bolha ganha gás da solução.

2. Se $\Delta n_n^{i,j} < 0$, temos $C_n^H(t) > C_{i,j}(t)$, assim a bolha perde gás para a solução.
 - Calcular $\Delta n_n = -\sum_{i,j} \Delta n_n^{i,j}$, onde Δn_n é um somatório de moles trocados entre a n -ésima bolha com os sítios i, j pertencentes à interface da n -ésima bolha no tempo t .
- $n_n(t + \Delta t) = n_n(t) - \Delta n_n$. Definindo $\Delta n_n = -(n_n(t + \Delta t) - n_n(t)) = -\Delta n_n^{O \rightarrow B}$, cálculo resultante do somatório dos sítios i, j vizinhos com a n -ésima bolha no tempo t , onde $\Delta n_n^{O \rightarrow B}$ é o número de moles que a n -ésima bolha (B) recebe dos sítios que serão ocupados (O).
 - * Observação:
 - Se $\Delta n_n < 0$, a bolha ganha gás da solução.
 - Se $\Delta n_n > 0$, a bolha perde gás para a solução.
- Se $n_n(t + \Delta t) \leq n_{\min}$, ocorre o colapso da bolha.
 - $C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t)$, para todo sítio i, j pertencente à interface da n -ésima bolha no tempo t .
 - $C_{i,j}(t + \Delta t) = n_n(t) / (N_n^B(t) V_\ell)$, para todo sítio i, j que pertencente à n -ésima bolha no tempo t , onde N_n^B é número de sítios ocupados pela n -ésima bolha no tempo t e $V_\ell = \ell^3$ [m³] o volume de um sítio.
 - Faça para todo $i \in [i_n - \text{NINT}(r_n(t) - 1), i_n + \text{NINT}(r_n(t) + 1)]$.
 - Faça para todo $j \in [j_n - \text{NINT}(r_n(t) - 1), j_n + \text{NINT}(r_n(t) + 1)]$.
 - * Se $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t))$, faça $S(i, j) = 0$, ou seja, o sítio i, j recebe rótulo 0 referente à sítios que pertencem a solução.
 - Quando ocorre o colapso da n -ésima bolha, essa recebe a identidade da N_B -ésima bolha.
 - * $P_n = P_{N_B}$ (pressão da bolha).
 - * $r_n = r_{N_B}$ (raio da bolha).
 - * $n_n = n_{N_B}$ (número de moles da bolha).
 - * $C_n = C_{N_B}$ (concentração da bolha).
 - * $V_n = V_{N_B}$ (volume da bolha).
 - * $C_n^H = C_{N_B}^H$ (concentração de Henry da bolha).
 - * $i_n = i_{N_B}$ (posição x_n do centro da bolha).
 - * $j_n = j_{N_B}$ (posição y_n do centro da bolha).
 - * $N_n^B = N_{N_B}^B$ (Número de sítios ocupados pela bolha).
 - $N_B = N_B - 1$.

- Se o número de bolhas for nulo, um alerta é emitido informando que o número de bolhas é nulo. Logo, o programa é encerrado.
- Se $n_n(t + \Delta t) > n_{\min}$.
 - O novo raio $r_n = r_n(t + \Delta t)$ da n -ésima bolha é calculado através do método analítico para fornecer as raízes de uma equação de terceira ordem, obtida das expressões (2.10) e (2.11), isto é

$$r_n^3 + \frac{2\sigma}{\bar{P}}r_n^2 - \frac{3n_nRT}{4\pi\bar{P}} = 0. \quad (2.33)$$

Considerando $r_n^3 + ar_n^2 + br_n + c = 0$ e tomando $p = b - a^2/3$ e $w = 2a^3/27 - ab/3 + c$, o discriminante (Δ) é definido como

$$\Delta = \frac{w^2}{4} + \frac{p^3}{27}. \quad (2.34)$$

Sempre que $\Delta > 0$, a equação (2.33) tem como única solução real

$$r_n = \left(-\frac{w}{2} + \sqrt{\Delta}\right)^{1/3} + \left(-\frac{w}{2} - \sqrt{\Delta}\right)^{1/3} - \frac{a}{3}. \quad (2.35)$$

Os valores dos termos são

$$\begin{aligned} a &= \frac{2\sigma}{\bar{P}}, \\ b &= 0, \\ c &= -\frac{3n_nRT}{4\pi\bar{P}}, \\ p &= -\frac{1}{3} \left(\frac{2\sigma}{\bar{P}}\right)^2, \\ w &= \frac{2(2\sigma/\bar{P})^3}{27} + \left(-\frac{3n_nRT}{4\pi\bar{P}}\right). \end{aligned}$$

- A concentração da n -ésima bolha no tempo $t + \Delta t$ é $C_n(t + \Delta t) = n_n(t + \Delta t)/V_n(t + \Delta t)$, onde $V_n(t + \Delta t) = (4/3)\pi(r_n(t + \Delta t))^3$.
- Se $r_n(t + \Delta t) < \ell$.
 - Para todos os sítios i, j que pertencem à n -ésima bolha no tempo t receberão uma concentração

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = \frac{n_n(t + \Delta t)}{N_n^B(t)V_\ell}, \quad (2.36)$$

onde $N_n^B(t)$ é o número de sítios ocupados pela n -ésima bolha no tempo t e V_ℓ [m³] o volume de um sítio.

- Faça para todo $i \in [i_n - \text{NINT}(r_n(t) - 1), i_n + \text{NINT}(r_n(t) + 1)]$.

- Faça para todo $j \in [j_n - \text{NINT}(r_n(t) - 1), j_n + \text{NINT}(r_n(t) + 1)]$.
 - * Se $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t))$, faça $S(i, j) = 0$, ou seja, o sítio i, j recebe o rótulo 0 referente à sítios que pertencem à solução.
- Uma vez que ocorre o colapso da n -ésima, essa recebe a identidade da N_B -ésima bolha.
 - * $P_n = P_{N_B}$ (pressão da bolha).
 - * $r_n = r_{N_B}$ (raio da bolha).
 - * $n_n = n_{N_B}$ (número de moles da bolha).
 - * $C_n = C_{N_B}$ (concentração da bolha).
 - * $V_n = V_{N_B}$ (volume da bolha).
 - * $C_n^H = C_{N_B}^H$ (concentração de Henry da bolha).
 - * $i_n = i_{N_B}$ (posição x_n do centro da bolha).
 - * $j_n = j_{N_B}$ (posição y_n do centro da bolha).
 - * $N_n^B = N_{N_B}^B$ (Número de sítios ocupados pela bolha).
- $N_B = N_B - 1$.
- Se o número de bolhas for nulo, um alerta é emitido, informando que o número de bolhas é nulo. Logo, o programa é encerrado.
- A concentração $C_{i,j}(t + \Delta t)$ dos sítios i, j pertencentes à interface da n -ésima bolha no tempo t já receberam $C_n^H(t)$.
- Se $r_n(t + \Delta t) > \ell$.
 - Se a bolha diminuir $r_n(t + \Delta t) < r_n(t)$, vide Figura 2.3, é necessário
 - * Identificar todos os sítios pertencentes à n -ésima bolha, os sítios pertencentes à interface da n -ésima bolha e os sítios pertencentes à solução no tempo $t + \Delta t$.
 - * Faça para todo $i \in [i_n - (\text{NINT}(r_n(t)) - 1), i_n + (\text{NINT}(r_n(t)) + 1)]$.
 - * Faça para todo $j \in [j_n - (\text{NINT}(r_n(t)) - 1), i_n + (\text{NINT}(r_n(t)) + 1)]$.
 - Se $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$, faça $C_{i,j}(t + \Delta t) = C_n(t + \Delta t)$.
 - Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t) - 1)$, faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = \frac{\Delta n_n}{\Delta N_n^{B \rightarrow S} V_\ell}, \quad (2.37)$$

onde $\Delta n_n = -(n_n(t + \Delta t) - n_n(t))$ é o número de moles cedido pela bolha para solução, $\Delta N_n^{B \rightarrow S} = -(N_n^B(t + \Delta t) - N_n^B(t))$ e $N_n^B(t)$ o número de sítios ocupados pela n -ésima bolha no tempo t . O sítio i, j recebe momentaneamente o rótulo 0 referente ao rótulo da solução, $S(i, j) = 0$.

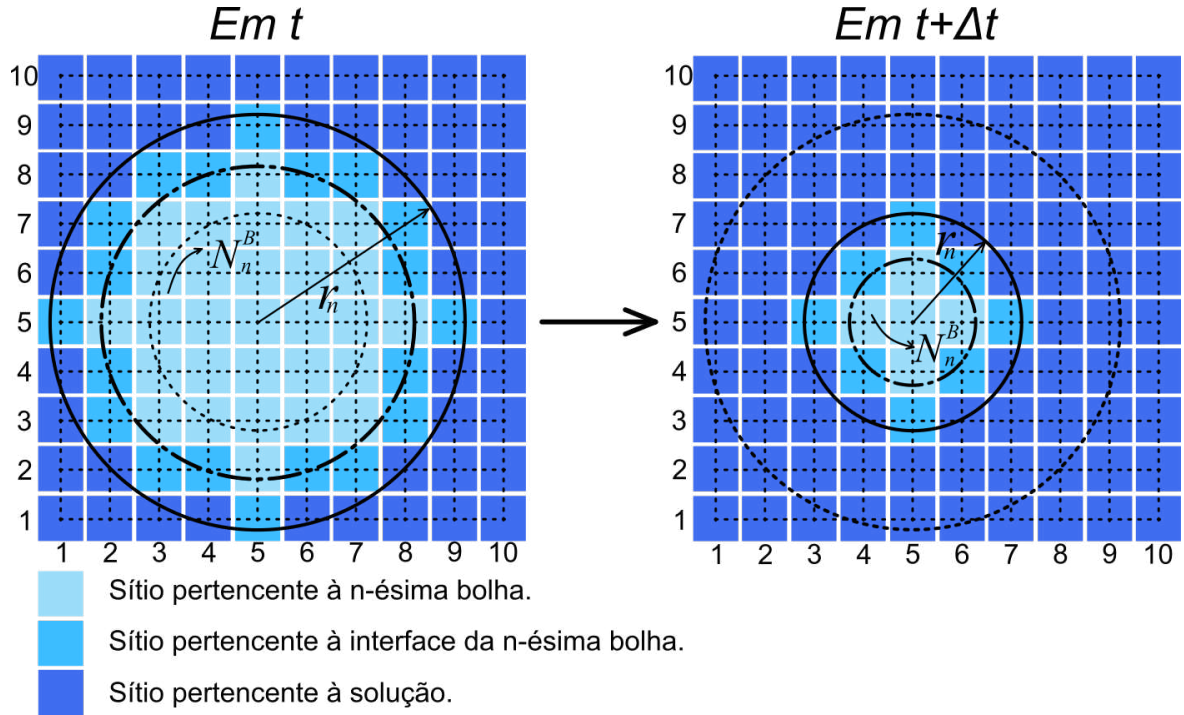


Figura 2.3 – Esquema ilustrando a atualização dos sítios da rede para o caso da bolha diminuindo ($r_n(t + \Delta t) < r_n(t)$). A imagem exibe os sítios i, j pertencentes à n -ésima bolha (azul claro), os pertencentes à interface da n -ésima bolha (azul intermediário) e os pertencentes à solução (azul escuro) nos tempos t e $t + \Delta t$. Em t e $t + \Delta t$, a linha contínua representa o raio r_n da n -ésima bolha, a linha ponto-tracejada representa a região que delimita a interface entre a n -ésima bolha e a solução. Já a linha pontilhada no instante t é referente ao raio “novo” $r_n(t + \Delta t)$ e no instante $t + \Delta t$ ao raio “antigo” $r_n(t)$. A variável N_n^B corresponde ao número de sítios ocupados pela n -ésima bolha.

- Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t))$, faça $C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t)$ e $S(i, j) = 0$ (definitivamente).
- * Faça para todo $i \in [i_n - \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1), i_n + \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) + 1)]$.
- * Faça para todo $j \in [j_n - \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1), i_n + \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) + 1)]$.
 - Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t + \Delta t))$, analisar $S(i, j)$ e atribuir os rótulos correspondentes. Se $S(i, j) = 0$, faça
 1. Se $S(i - 1, j) > 0$, então
 - a) Se $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -5$.
 - b) Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -6$.
 - c) Se não $S(i, j) = -1$.
 2. Se não se $S(i + 1, j) > 0$, então
 - a) Se $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -7$.
 - b) Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -8$.
 - c) Se não $S(i, j) = -2$.

3. Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -4$.

4. Se não $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -3$.

– Se a bolha aumentar $r_n(t + \Delta t) > r_n(t)$, vide Figura 2.4, temos que

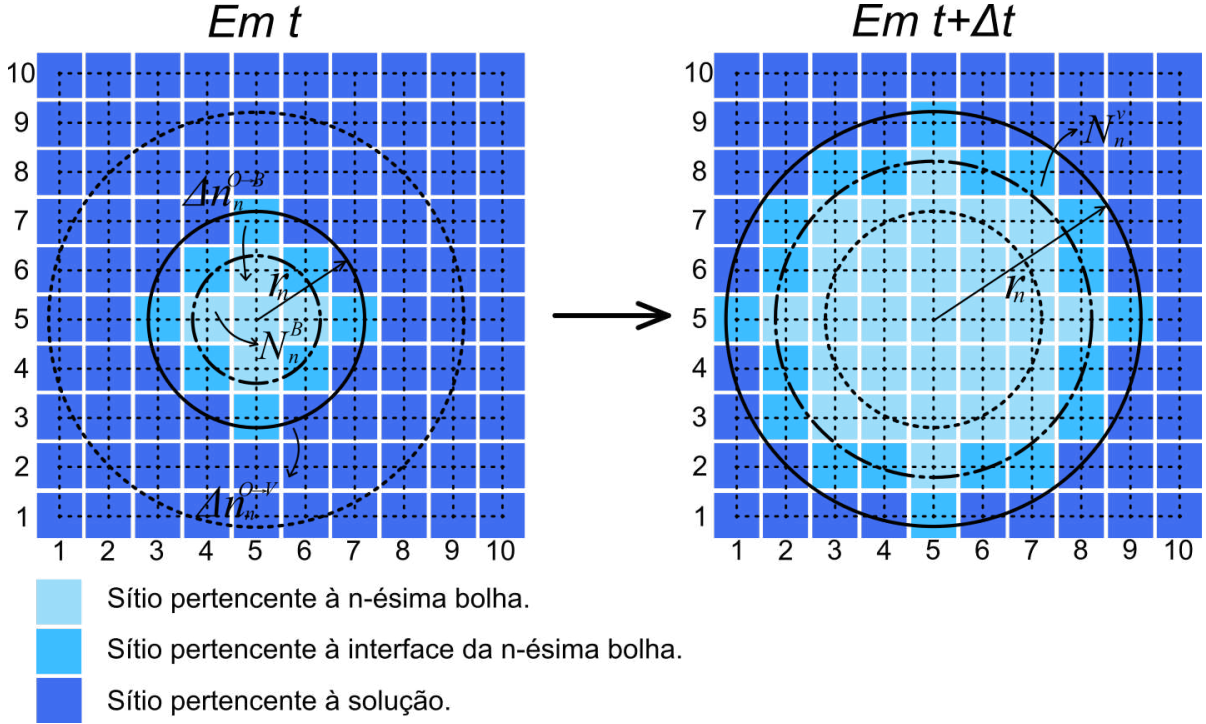


Figura 2.4 – Esquema ilustrando a atualização dos sítios da rede par o caso da bolha aumentando ($r_n(t + \Delta t) > r_n(t)$). A imagem exhibe os sítios i, j pertencentes à n -ésima bolha (azul claro), os pertencentes à interface da n -ésima bolha (azul intermediário) e os pertencentes à solução (azul escuro) nos tempos t e $t + \Delta t$. Em t e $t + \Delta t$ a linha contínua representa o raio r_n da n -ésima bolha, a linha traço-ponto representa a região de divisa entre a n -ésima bolha com a solução. Já a linha pontilhada, no instante t , delimita a região referente ao raio “novo” $r_n(t + \Delta t)$ da bolha e, no instante $t + \Delta t$, delimita a região em relação ao raio “antigo” $r_n(t)$ da bolha. A variável N_n^B denota o número de sítios ocupados pela n -ésima bolha, N_n^V o número de sítios da interface da n -ésima bolha, $\Delta n_n^{O \rightarrow B}$ o número de moles que a n -ésima bolha recebe dos sítios que serão ocupados e $\Delta n_n^{O \rightarrow V}$ o número de moles que os vizinhos recebem dos sítios que serão ocupados pela n -ésima bolha.

- * Identificar todos os sítios pertencentes à n -ésima bolha, os sítios pertencentes à interface da n -ésima bolha e os sítios pertencentes à solução no tempo $t + \Delta t$.
- * Verificar se há sobreposição ou coalescência de bolhas. Se sim, um alerta de sobreposição de bolha é emitido. O programa é encerrado.
- * Se não, temos
 - Faça para todo
 - $i \in [i_n - (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) - 1), i_n + (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) + 1)]$.

- Faça para todo

$$j \in [j_n - (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) - 1), i_n + (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) + 1)].$$
 1. Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$, calcule n_n^O , referente ao somatório de moles dos sítios i, j que **serão** ocupados pela n -ésima bolha no tempo $t + \Delta t$.
 2. Se $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$, faça $C_{i,j}(t + \Delta t) = C_n(t + \Delta t)$ e o $S(i, j)$ recebe rótulo 1, $S(i, j) = 1$.
- Faça para todo

$$i \in [i_n - (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) - 1), i_n + (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) + 1)].$$
- Faça para todo

$$j \in [j_n - (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) - 1), i_n + (\text{NINT}(r_n(t + \Delta t)) + 1)].$$
 1. Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t + \Delta t))$, faça

$$C_{i,j}(t + \Delta t) = C_{i,j}(t) + \frac{\Delta n_n^{O \rightarrow V}}{N_n^V(t + \Delta t)V_\ell}, \quad (2.38)$$

sendo $N_n^V(t + \Delta t)$ o número de sítios na interface da n -ésima bolha no tempo $t + \Delta t$, onde

$$n_n^O = \Delta n_n^{O \rightarrow V} + \Delta n_n^{O \rightarrow B}, \quad (2.39)$$

$$\Delta n_n^{O \rightarrow B} = -(n_n(t + \Delta t) - n_n(t)) = -\Delta n_n, \quad (2.40)$$

é o número de moles que a n -ésima bolha recebe dos vizinhos e $\Delta n_n^{O \rightarrow V}$ é o número de moles que os sítios vizinhos da n -ésima bolha devem receber no tempo $t + \Delta t$, ou seja,

$$\Delta n_n^{O \rightarrow V} = n_n^O - \Delta n_n^{O \rightarrow B} = n_n^O - (n_n(t + \Delta t) - n_n(t)) = n_n^O + \Delta n_n. \quad (2.41)$$

2. Se $d_n(i, j) > \text{NINT}(r_n(t + \Delta t) - 1)$ e $d_n(i, j) \leq \text{NINT}(r_n(t + \Delta t))$, definir o rótulo $S(i, j)$ para os sítios da vizinhança. Se $S(i, j) \leq 0$, faça
 - a) Se $S(i - 1, j) > 0$, então
 - i. Se $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -5$.
 - ii. Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -6$.
 - iii. Se não $S(i, j) = -1$.
 - b) Se não se $S(i + 1, j) > 0$, então
 - i. Se $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -7$.
 - ii. Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -8$.

- iii. Se não $S(i, j) = -2$.
- c) Se não se $S(i, j - 1) > 0$, então $S(i, j) = -4$.
- d) Se não $S(i, j + 1) > 0$, então $S(i, j) = -3$.

III Modelos de equações diferenciais

O modelo de equação diferencial quase-bidimensional que é introduzido aqui foi desenvolvido com base no modelo de Epstein-Plesset [16]. Portanto, neste capítulo discutiremos o modelo proposto por EP antes de iniciarmos os cálculos envolvidos no modelo de equação diferencial quase-bidimensional. O propósito desse capítulo é desenvolver um modelo de equação diferencial que descreva a evolução uma única bolha de gás presente num sistema, com a finalidade de validação do modelo de rede.

3.1 Modelo de Epstein-Plesset

Essa seção foi baseada no artigo de Epstein-Plesset proposto em 1950 [16], para uma única bolha de gás presente em uma solução bastante diluída em três dimensões.

Na referência [16] podem ser encontradas soluções aproximadas para a taxa de dissolução de uma bolha de gás presente em uma solução gás-líquido insaturada, e soluções aproximadas para a taxa de crescimento de uma bolha numa solução gás-líquido supersaturada, desconsiderando ou não a influência do termo de tensão superficial no processo de difusão de gás pela solução.

Suponhamos que, para o tempo inicial $t = 0$, a bolha de gás esférica de raio r_0 é colocada em uma solução gás-líquido com concentração inicial igual a C_S^0 distribuída de maneira uniforme pelo sistema. Considerando que o centro da esfera coincide com a origem do sistema de coordenadas esféricas, para qualquer tempo $t > 0$, quando a bolha possuir raio r , a concentração C_S de gás presente em um ponto à uma distância ρ da origem é obtida via equação de difusão em coordenadas esféricas [17]

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D\nabla^2 C_S = D \left(\frac{2}{\rho} \frac{\partial C_S}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 C_S}{\partial \rho^2} \right), \quad (3.1)$$

onde D é o coeficiente de difusão.

Assumimos então que a concentração de gás na solução em contato com a superfície da bolha ($\rho = r$) está em equilíbrio com o gás presente no interior da bolha e é definida como C_H (concentração de Henry), dada pela equação (2.3), e a concentração em $\rho \rightarrow \infty$ é igual C_f . Ao resolvermos a equação (3.1) levando em conta as condições iniciais e de contorno mencionadas anteriormente, o gradiente de concentração na interface da bolha pode ser calculado e é dado por [16]

$$\left(\frac{\partial C_S}{\partial \rho} \right)_{\rho=r} = (C_f - C_H) \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (3.2)$$

A concentração de gás C_H na interface de uma bolha é fornecida pela lei Henry [18], que é uma lei particular para gases, que estabelece que a quantidade de gás dissolvido em um líquido é proporcional a pressão P de gás no interior da bolha (vide equação (2.3)).

O número de mols no interior da bolha pode ser calculado por $n(t) = V(t)C(t)$, onde $V(t)$ é o volume da bolha e $C(t)$ a concentração de gás no seu interior. Considerando o formato da bolha como esférico, temos

$$V(t) = \frac{4}{3}\pi[r(t)]^3. \quad (3.3)$$

A taxa de variação de mols no interior da bolha, assumindo o fluxo J de gás para fora da bolha como sendo positivo, é dada por [16]

$$\frac{dn(t)}{dt} = -A(t)J(t), \quad (3.4)$$

ou ainda

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{d}{dt}[V(t)C(t)], \quad (3.5)$$

onde $A(t)$ é área da interface da bolha que realiza trocas gasosas.

Epstein-Plesset [16] apresentam discussões para um sistema com uma única bolha de gás dissolvendo ou crescendo em um líquido tanto para o caso com concentração C_H dependente do raio r , equação (2.4) quanto para o caso onde C_H é constante. Aqui discutiremos o caso mais geral em que a densidade de gás no interior da bolha é variável. E o caso em que a densidade de gás no interior da bolha é constante pode ser encontrado no apêndice C.3.

Densidade de gás no interior da bolha variável

Como já foi mencionado, a concentração de gás dissolvida na solução não é a única responsável pela dissolução ou crescimento de uma bolha de gás. Uma vez que a superfície da bolha apresenta em contato com uma solução uma curvatura e o fato de uma tensão superficial σ existir, a diferença de pressão do interior da bolha para pressão parcial \bar{P} (no líquido) está relacionada com o formato da superfície, ver referência [17]. Se a tensão superficial σ for constante, isto é, independente de r , a equação para pressão interna de uma bolha esférica de raio r em um líquido sobre uma pressão parcial \bar{P} é dada pela equação (2.1) de Young-Laplace [17], a qual indica que a pressão $P(t)$ no interior de uma bolha aumenta a medida que r diminui. Substituindo $P(t)$ dada pela expressão de Young-Laplace, equação (2.1), na expressão (2.2) que define a concentração $C(t)$ para gases ideais, obtemos a equação da concentração de gás presente no interior da bolha, a qual é dada por

$$C(t) = \frac{\bar{P}}{RT} + \frac{2\sigma}{RT r(t)} = \bar{C} + \frac{2\sigma}{RT r(t)}, \quad (3.6)$$

onde $\bar{C} = \bar{P}/RT$. Portanto, a concentração de gás no interior da bolha apresenta uma dependência implícita com o tempo t através do raio da bolha $r(t)$.

A variação do número de moles $n(t)$ no interior da bolha pode ser obtida pela equação (3.5), substituindo $C(t)$ pela equação (3.6) e $V(t)$ pela equação (3.3), seguida de uma operação de derivação, o que resulta em

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{dr(t)}{dt} \left[\frac{16\pi\sigma r(t)}{3RT} + 4\bar{C}\pi(r(t))^2 \right]. \quad (3.7)$$

A primeira lei de Fick relaciona o fluxo difusivo ao gradiente de concentração. Portanto, para um sistema com simetria esférica, o fluxo na interface da bolha de gás é definido pela equação (2.5) e pode ser escrito como [16]

$$J = -D \left(\frac{\partial C_S}{\partial \rho} \right). \quad (3.8)$$

Substituindo o termo $(\partial C_S/\partial \rho)$ na equação (3.8) pela expressão (3.2), e assumindo o fluxo de gás para fora da bolha como sendo positivo, a expressão para J pode ser escrita da seguinte forma

$$J = -D(C_f - C_H) \left[\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (3.9)$$

Substituindo J dado pela equação (3.9) e assumindo $A(t) = 4\pi(r(t))^2$ na equação (3.4), obtemos como resultado

$$\frac{dn(t)}{dt} = -4\pi[r(t)]^2 D(C_f - C_H) \left[\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (3.10)$$

Em seguida, igualando as equações (3.7) e (3.10), a taxa variação do raio de uma bolha de gás em um meio líquido com gás dissolvido é dada por

$$\frac{dr(t)}{dt} = -D(C_H(t) - C_f) \left[\frac{3r(t)RT}{4\sigma + 3r(t)\bar{P}} \right] \left[\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (3.11)$$

O termo $(C_H(t) - C_f)$ pode ser reescrito da seguinte forma

$$\begin{aligned} C_H(t) - C_f &= \left[\bar{P} + \frac{2\sigma}{r(t)} \right] H - C_f, \\ C_H(t) - C_f &= \bar{C}HRT + \frac{2H\sigma}{r(t)} - C_f, \\ C_H(t) - C_f &= \bar{C}HRT \left[1 + \frac{2\sigma}{\bar{C}RT r(t)} - \frac{C_f}{\bar{C}HRT} \right], \\ C_H(t) - C_f &= \bar{C}HRT \left[1 - \bar{\chi} + \frac{2\sigma}{\bar{C}RT r(t)} \right], \end{aligned} \quad (3.12)$$

onde $\bar{\chi} = C_f/(\bar{P}H)$. Substituindo o termo $C_H(t) - C_f$ na equação (3.11) pela expressão (3.12), a equação diferencial para a taxa de variação do raio da bolha em função do tempo pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\frac{dr(t)}{dt} = -DHRT \left(1 - \bar{\chi} + \frac{2\sigma}{\bar{P}r(t)} \right) \left(\frac{3r(t)\bar{P}}{4\sigma + 3r(t)\bar{P}} \right) \left(\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (3.13)$$

A equação (3.13) é a expressão que define a equação diferencial do modelo de EP [16], porém no formato dimensional. Vale notar que, assim como foi feito na referência [16], podemos desprezar a influência do termo que contém a tensão superficial σ , o que leva à uma equação diferencial levemente diferente, vide equação (C.6) desenvolvida no apêndice C.3.

3.2 Modelo de equação diferencial quase-bidimensional

Assim como já foi mencionado anteriormente, o modelo de equação diferencial quase-bidimensional introduzido aqui foi desenvolvido com base no modelo de Epstein-Plesset descrito na Seção 3.1. A proposta de um “novo” modelo surgiu no momento em que os resultados para uma única bolha de gás localizada no centro de um sistema bi-dimensional para o modelo de rede foram obtidos. Após observar que a implementação do algoritmo, descrito no Capítulo II para o modelo de rede, foi realizada corretamente, decidimos desenvolver um modelo de equação diferencial que correspondesse às condições dos sistemas com uma única bolha de gás, considerando tanto o caso onde ocorre a diminuição da bolha de gás em soluções insaturadas quanto o crescimento dessa em soluções supersaturadas.

Tendo conhecimento sobre o modelo de Epstein-Plesset para uma bolha esférica em um sistema infinito em coordenadas esféricas, desenvolvemos um modelo de equação diferencial quase-bidimensional para um sistema finito em coordenadas cilíndricas contendo uma única bolha de raio r centralizada na origem do sistema, conforme exibido na Figura 3.1.

Para o modelo de rede, a troca de moléculas de gás da bolha de raio r presente em um sistema bidimensional se dá através de um interface cilíndrica de área $A(t) = 2\pi\ell r(t)$. Apesar de termos uma bolha tridimensional presente em uma rede bidimensional, utilizamos essa aproximação para $A(t)$ pois, no modelo de rede, a região de troca entre ela e a solução se dá apenas em uma certa “faixa” da interface da bolha com comprimento $2\pi r(t)$ e espessura ℓ , onde ℓ corresponde ao comprimento característico de um sítio no modelo de rede. Como a interface onde ocorrem trocas gasosas se aproxima de uma interface cilíndrica, propomos, então, um modelo de equação diferencial em coordenadas cilíndricas.

Considerando que o centro da bolha coincide com a origem do sistema de diâmetro

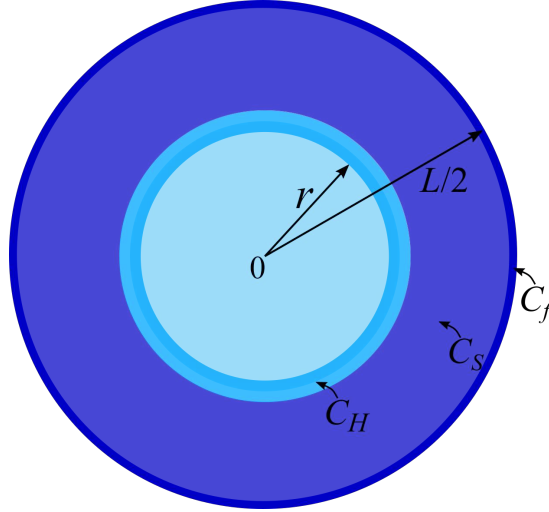


Figura 3.1 – Ilustração do esquema utilizado pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional para descrever a evolução de uma única bolha de raio r centralizada na origem do sistema de coordenadas cilíndricas com diâmetro igual a $d = L$. A concentração na fronteira ($\rho = L/2$) é fixa e igual a C_f , a concentração na interface da bolha ($\rho = r$) está em equilíbrio com o gás presente no interior da bolha e é igual a C_H (concentração de Henry), e $C_S = C_S(\rho)$ denota a concentração de gás na solução.

$d = L$ e a difusão de gás pela solução ($r < \rho < L/2$) ocorra na direção radial, a difusão de gás pelo sistema será descrita pela equação (2.8), que, em coordenadas cilíndricas, pode ser reescrita como [20]

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D\nabla^2 C_S = D \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial C_S}{\partial \rho} + \frac{\partial^2 C_S}{\partial \rho^2} \right), \quad (3.14)$$

onde $C_S = C_S(\rho)$ é a concentração de gás na solução e ρ a distância a partir da origem.

Para o tempo inicial, $t = 0$, uma bolha de gás de raio inicial r_0 é colocada no centro de uma solução finita de tamanho $L/2$. Assumimos que a concentração de gás na interface da bolha ($\rho = r_0$) está em equilíbrio com o gás presente no interior da bolha e é considerada igual a C_H , dada pela equação (2.4). Assumindo o sistema aberto, consideramos que na fronteira da solução será sempre constante e igual a $C_S(\rho = L/2) = C_f$. Além disso, a concentração de gás inicial $C_S(\rho)$ para $r_0 < \rho < L/2$ é dada por um estado estacionário. Levando em conta as condições iniciais e de contorno mencionadas anteriormente, a solução para equação (3.14) é dada por¹ [20]

$$C_S(\rho) = \frac{C_H \ln [L/(2\rho)] + C_f \ln (\rho/r)}{\ln [L/(2r)]}. \quad (3.15)$$

¹ Equação (5.4) da página 69 da referência [20].

O fluxo na interface da bolha, $\rho = r$, pode ser definido como na equação (3.8)

$$J = -D \left(\frac{\partial C_S}{\partial \rho} \right)_{\rho=r},$$

onde $J > 0$ indica um fluxo de moléculas para fora da bolha. Com a solução dada pela equação (3.15), a derivada $(\partial C_S / \partial \rho)_{\rho=r}$ na expressão acima pode ser calculada como

$$\left(\frac{\partial C_S}{\partial \rho} \right)_{\rho=r} = \frac{1}{r \ln [L/(2r)]} (C_f - C_H). \quad (3.16)$$

Substituindo a expressão (3.16) na equação (3.8), encontramos que o fluxo J de gás através da interface da bolha é dado por

$$J = -\frac{D}{r \ln [L/(2r)]} (C_f - C_H). \quad (3.17)$$

Agora, lembrando que a taxa de variação do número de mols de gás $n(t)$ no interior da bolha pode ser calculada pela equação (3.5), e considerando o volume $V(t)$ da bolha dado pela equação (3.3) e a concentração $C(t)$ no seu interior pela equação (3.6), obtemos

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ \frac{4}{3} \pi [r(t)]^3 \left[\bar{C} + \frac{2\sigma}{RT r(t)} \right] \right\}, \quad (3.18)$$

isto é,

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{dr(t)}{dt} \left[\frac{16\pi\sigma r(t)}{3RT} + 4\pi\bar{C}[r(t)]^2 \right]. \quad (3.19)$$

A taxa de variação do número de mols de gás no interior da bolha também pode ser calculada pela equação (3.4), onde agora assumimos que a área de interface onde ocorrem trocas gasosas entre a bolha e a solução é dada por $A(t) = 2\pi\ell r(t)$. Substituindo o fluxo dado pela equação (3.17) na equação (3.4) encontra-se

$$\frac{dn(t)}{dt} = (2\pi\ell r(t))(C_f - C_H(t)) \frac{D}{r(t) \ln \{L/[2r(t)]\}}. \quad (3.20)$$

Igualando as equações (3.19) e (3.20) obtém-se

$$\frac{dr(t)}{dt} = -D(C_H(t) - C_f) \left\{ \frac{3RT\ell}{2[4\sigma + 3\bar{P}r(t)]} \right\} \left\{ \frac{1}{r(t) \ln \{L/[2r(t)]\}} \right\}. \quad (3.21)$$

O termo $(C_H(t) - C_f)$ pode ser reescrito considerando $C_H(t)$ dado pela equação (2.4), isto é,

$$C_H(t) - C_f = \bar{C}RTH + \frac{2H\sigma}{r(t)} - C_f = \bar{C}RTH \left[1 + \frac{2\sigma}{\bar{C}RT r(t)} - \frac{C_f}{\bar{C}RTH} \right], \quad (3.22)$$

e, como $\bar{C}RT = \bar{P}$, então

$$C_H(t) - C_f = \bar{C}HRT \left[1 - \bar{\chi} + \frac{2\sigma}{\bar{P}r(t)} \right], \quad (3.23)$$

onde $\bar{\chi} = C_f/(\bar{P}H)$. Substituindo o termo $(C_H(t) - C_f)$ na equação (3.21) pela expressão (3.23), a equação diferencial para o raio da bolha no tempo torna-se

$$\frac{dr(t)}{dt} = -DHRT \left(1 - \bar{\chi} + \frac{2\sigma}{\bar{P}r(t)} \right) \left\{ \frac{3\bar{P}\ell}{2[4\sigma + 3\bar{P}r(t)]} \right\} \left\{ \frac{1}{r(t) \ln \{L/[2r(t)]\}} \right\}. \quad (3.24)$$

IV Resultados

Neste capítulo apresentamos resultados obtidos através de simulações computacionais utilizando tanto o modelo de difusão de gás entre bolhas em uma solução bidimensional (modelo de rede), descrito no Capítulo II, quanto o modelo de equação diferencial quase-bidimensional, apresentado no Capítulo III. Iniciaremos a discussão considerando sistemas mais simples, contendo apenas uma única bolha de gás, e depois apresentaremos resultados para sistemas com tamanhos de redes e número de bolhas maiores. Para todas as simulações consideramos bolhas de gás nitrogênio (N_2) em soluções com parâmetros reológicos semelhantes aos do sangue humano, tais como indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros usados durante as simulações de gás nitrogênio (N_2) em solução com parâmetros reológicos semelhantes aos do sangue humano.

Parâmetro	Valor	Unidade
Coefficiente de difusão[3]	$D = 6 \times 10^{-10}$	m^2/s
Tensão superficial[21]	$\sigma = 5,4 \times 10^{-2}$	N/m
Constante de Henry[18, 22]	$H = 6,4 \times 10^{-6}$	$mol/(Pa \cdot m^3)$
Pressão parcial	$\bar{P} = 101325$	Pa
Temperatura	$T = 298,15$	K
Constante universal dos gases ideais	$R = 8,31$	$Pa \cdot m^3/(K \cdot mol)$
Constante	$\alpha = 0,3$	adimensional
Escala de comprimento característico	$\ell = 1 \times 10^{-6}$	m
Tempo característico	$\tau = 4,16 \times 10^{-4}$	s
Termo da equação de difusão	$\beta = 7,5 \times 10^{-2}$	adimensional
Passo de tempo	$\Delta t = 1,25 \times 10^{-4}$	s
Distância entre o centro da bolha até alguma das quatro extremidades da rede	$d_{\min}^f = 10$	μm

4.1 Sistema com uma única bolha

4.1.1 Modelo de rede

Nesta subseção apresentamos resultados para redes contendo uma única bolha de gás de raio inicial r_0 , posicionada no centro do sistema, isto é, em $i = (L + 1)/2$ e $j =$

$(L+1)/2$ em uma rede com concentração de fronteira igual a C_f . A escolha de estudarmos inicialmente sistemas com uma única bolha de gás deu-se por conhecermos [16] como é o seu comportamento diante de uma solução insaturada ou supersaturada, de forma que podemos verificar se implementação do modelo de rede foi realizada adequadamente antes de iniciarmos o estudo dos sistemas com múltiplas bolhas. Considerando uma única bolha de gás em uma solução na qual é desprezada a influência do movimento da bolha em relação ao meio, sabemos que a evolução da bolha será dada devido à concentração de gás dissolvida na solução. Para o caso em que a solução encontra-se não saturada, a bolha de gás presente na solução terá seu tamanho diminuído com o tempo até se dissolver, enquanto que a bolha de gás presente numa solução supersaturada terá seu tamanho aumentado com passar do tempo.

Como mencionado anteriormente, temos que a concentração de equilíbrio presente na interface da bolha depende da pressão do gás em seu interior, que, de acordo com a lei de Henry, pode ser descrita pela equação (2.4), onde P é a pressão de gás no interior da bolha, H constante de solubilidade de Henry e C_H concentração na interface da bolha.

Em particular, quando a concentração de fronteira C_f está abaixo da concentração de Henry no tempo inicial ($C_f < C_H$), um fluxo de gás é estabelecido da interface da bolha em direção a extremidade da rede. Nesse caso, a concentração de gás na interface da bolha tende a diminuir com passar do tempo, ficando com um valor abaixo da concentração de equilíbrio (C_H). Para manter o valor de equilíbrio na interface, a bolha acaba cedendo gás para solução, conseqüentemente seu tamanho será reduzido. Agora, se a concentração de fronteira C_f estiver com valor acima da concentração de Henry (C_H) no tempo inicial ($C_f > C_H$), um fluxo de gás é estabelecido da extremidade da rede em direção a interface da bolha. Nesse caso, a concentração de gás na interface da bolha aumentará com passar do tempo, eventualmente ficando acima da concentração de equilíbrio (C_H). Com isso, a bolha absorverá parte do gás presente na interface até atingir o estado de equilíbrio. E, como consequência, terá seu tamanho aumentado.

Para verificar se o nosso modelo de rede satisfaz essas ideias, realizamos simulações utilizando uma rede com dimensão $L = 101 \mu\text{m}$ contendo uma única bolha de raio inicial $r_0 = 5 \mu\text{m}$, com valores de concentração de fronteira iguais a $C_f = 0,5945$ e $0,8945 \text{ mol/m}^3$. Bolhas com raio inicial de $5 \mu\text{m}$ possuem uma concentração inicial na interface igual a $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$. As configurações iniciais dos dois sistemas podem ser visualizadas nos painéis (a) e (b) da Figura 4.1. No caso onde $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$, observa-se uma maior concentração de gás próximo a interface da bolha e, a medida que seguimos em direção à fronteira da rede, a concentração de gás tende a diminuir. Esperamos que, para esta condição, a bolha diminua com passar do tempo. Já para o sistema com concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$, esperamos o crescimento da bolha de gás, uma vez que a concentração na sua superfície é menor que a concentração na fronteira da rede, de maneira que um fluxo de moléculas de gás seja estabelecido a

partir da extremidade da rede em direção a interface da bolha.

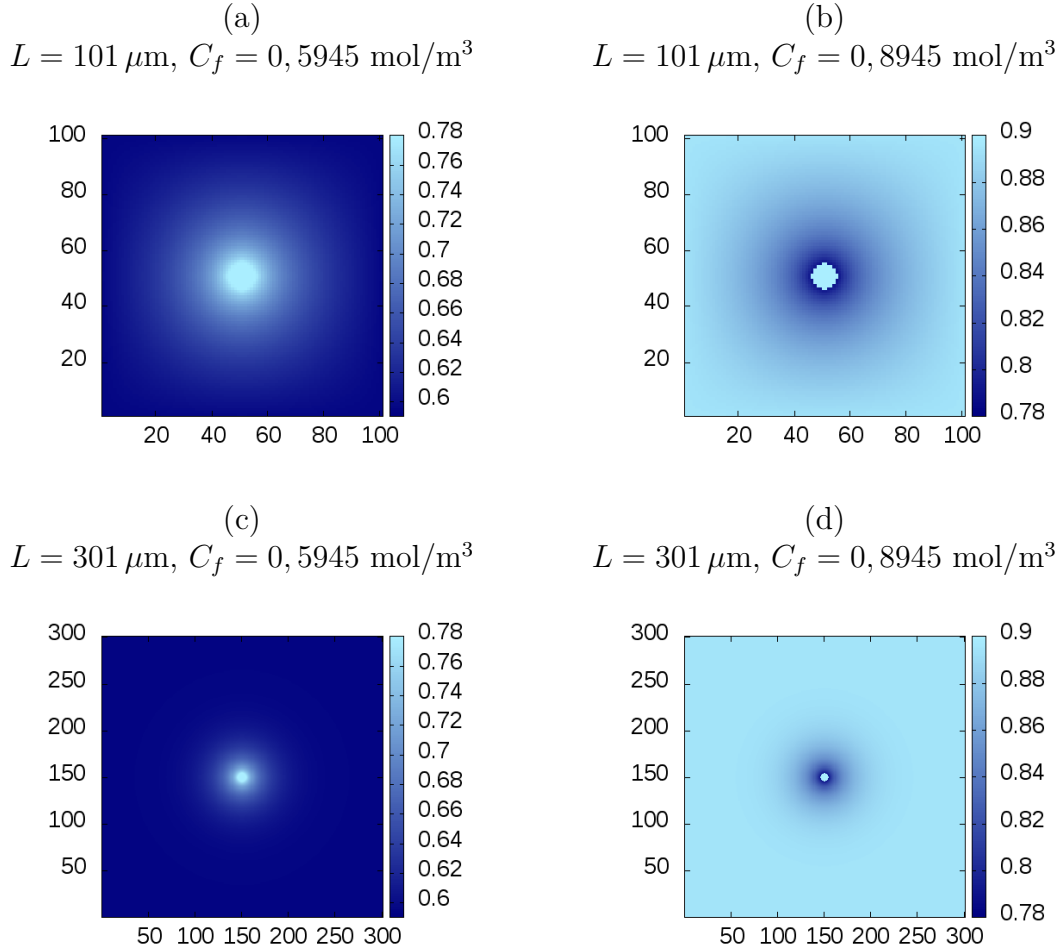


Figura 4.1 – Imagens das configurações iniciais ($t = 0$) de quatro sistemas com tamanho de rede L e concentração de fronteira C_f diferentes. Todas as simulações correspondem à sistemas com uma única bolha de raio inicial $r_0 = 5 \mu\text{m}$, localizada no centro da rede com concentração na interface da bolha igual a $C_H = 0,7867 \text{ mol/m}^3$ e concentração no seu interior aproximadamente igual a 50 mol/m^3 . (a) Rede de tamanho $L = 101 \mu\text{m}$ e concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ (bolha diminuindo, $C_f < C_H$); (b) rede de tamanho $L = 101 \mu\text{m}$ e concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ (bolha aumentando, $C_f > C_H$); (c) rede de tamanho $L = 101 \mu\text{m}$ e concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ (bolha diminuindo, $C_f < C_H$); e (d) rede de tamanho $L = 301 \mu\text{m}$ e concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ (bolha aumentando, $C_f > C_H$).

O gráfico (a) da Figura 4.2 mostra resultados numéricos obtidos para $r(t)$ pelo modelo de rede considerando sistema de tamanho $L = 101 \mu\text{m}$. Quando $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$, caso em que $C_f < C_H$, podemos observar, pelo gráfico (a) da Figura 4.2, a diminuição do raio até a bolha colapsar em aproximadamente $t = 80 \text{ s}$. Quando $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$, caso em que $C_f > C_H$, a bolha tem seu tamanho aumentado com o passar do tempo. Note que os resultados obtidos são quantitativamente condizentes com

o esperado [16].

Não satisfeitos apenas com os resultados para redes de tamanho $L = 101 \mu\text{m}$, decidimos simular sistemas com as mesmas condições iniciais apresentadas anteriormente, porém para redes com tamanhos iguais a $L = 301 \mu\text{m}$. As configurações iniciais desses sistemas maiores podem ser visualizadas nos itens (c) e (d) da Figura 4.1. Quando $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$, caso em que $C_f < C_H$, podemos observar, pelo gráfico (b) da Figura 4.2, a diminuição do raio $r(t)$ até a bolha colapsar em aproximadamente $t = 110 \text{ s}$. O aumento do tamanho da rede elevou o tempo de colapso da bolha. Tal resultado pode ser racionalizado em termo do aumento da distância entre a interface da bolha até a fronteira da rede, uma vez que isso leva a diminuição da influência da extremidade do sistema sobre a evolução das bolhas de gás. Quando $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$, caso em que $C_f > C_H$, a bolha aumenta, mas de forma mais lenta quando se comparada com o resultado para rede $L = 101 \mu\text{m}$. Mesmo para tamanhos maiores de redes, os resultados obtidos também estão qualitativamente condizentes com o esperado [16]. Isto é, os resultados gerados pelas simulações com o modelo de rede mostram que uma bolha de gás presente numa solução não saturada tende a diminuir e, em uma solução supersaturada, tende a crescer. Além disso, tais resultados numéricos sugerem que o modelo de rede foi implementado de forma adequada. Podemos concluir também que o tamanho do sistema tende a influenciar na evolução da bolhas.

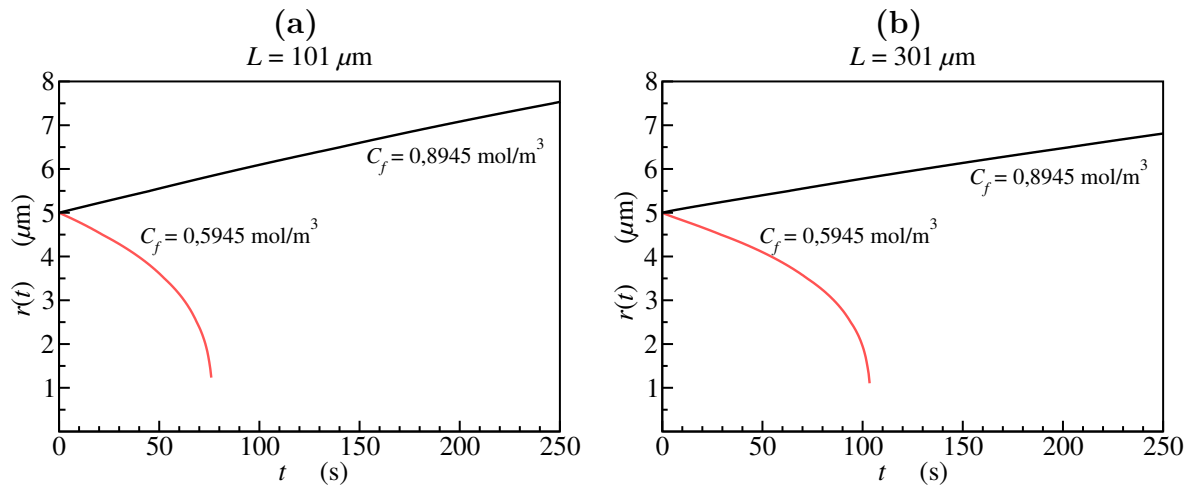


Figura 4.2 – Evolução temporal do raio $r(t)$ para uma configuração de uma única bolha localizada em sistemas com diferentes valores de concentração de fronteira C_f e tamanhos de rede L . (a) Resultados numéricos obtidos para sistemas de tamanho $L = 101 \mu\text{m}$ contendo uma bolha de raio inicial $r_0 = 5 \mu\text{m}$ ($C_H = 0,7867 \text{ mol/m}^3$) centrada em $x = y = 51 \mu\text{m}$, com concentrações de fronteira iguais a $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ (bolha diminuindo) e $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ (bolha aumentando). (b) Resultados numéricos obtidos para sistemas de tamanho $L = 301 \mu\text{m}$ contendo uma bolha de raio inicial $r_0 = 5 \mu\text{m}$ ($C_H = 0,7867 \text{ mol/m}^3$) centrada em $x = y = 51 \mu\text{m}$, com concentrações de fronteira iguais a $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ (bolha diminuindo) e $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ (bolha aumentando).

4.1.2 Modelo de equação diferencial quase-bidimensional

Nesta subseção são comparados os resultados numéricos obtidos para o modelo de rede para o caso de uma única bolha localizada no centro da rede, apresentados na Subseção 4.1.1, com os resultados numéricos obtidos pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional para sistemas de mesmo tamanho e definidos com as mesmas condições iniciais exibidas na Figura 4.1. Conforme apresentado na Seção 3.2, a taxa de variação do raio da bolha para esse modelo é dada pela equação diferencial definida pela expressão (3.24), a qual é resolvida numericamente pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem [19].

Os resultados aqui apresentados para o modelo de equação diferencial quase-bidimensional são baseados em sistemas com condições iniciais e tamanhos L iguais a dos sistemas apresentados na Figura 4.1 da Seção 4.1.1. Os gráficos da Figura 4.3 mostram os resultados numéricos obtidos para o raio da bolha em função do tempo para o modelo de rede (linha preta contínua) e para o modelo de equação diferencial quase-bidimensional (linha vermelha tracejada). Note como os resultados obtidos pelo método de equação diferencial quase-bidimensional possuem uma boa concordância com os resultados obtidos pelo modelo de rede, mesmo para valores diferentes de tamanho de rede L e concentração de fronteira C_f , conforme pode ser observado na Figura 4.3. Além disso, ao compararmos os gráficos (a) e (b) da Figura 4.3 para $L = 301 \mu\text{m}$, percebemos que os resultados obtidos pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional, tanto para o caso da bolha diminuindo quanto para bolha aumentando, apresentam uma maior proximidade em relação aos resultados do modelo de rede do que para sistemas com tamanhos iguais a $L = 101 \mu\text{m}$. Os gráficos da Figura 4.3 exibem também um efeito do tamanho do sistema sobre a evolução do raio de uma bolha de gás presente na solução cujo o tempo pode ser estimado por $\tau \sim L^2/(4D)$, onde $\tau = 4 \text{ s}$ para $L = 101 \mu\text{m}$ e $\tau = 37 \text{ s}$ para $L = 301 \mu\text{m}$.

Então, podemos ver que o modelo de equação diferencial quase-bidimensional baseado no modelo de Epstein-Plesset para um sistema em coordenadas cilíndricas o qual possui uma única bolha de gás, apresentou uma excelente concordância com o modelo de rede. É possível inferir também que, que quanto maior o tamanho do sistema L , mais próximos estarão os resultados do modelo de equação diferencial aos resultados obtidos pelo modelo de rede. Por fim, vale ressaltar que, tais resultados servem para validar nossa implementação do modelo de rede.

4.1.2.1 Tempo de colapso

Assim como foi detalhado na Seção 3.2, vimos que o modelo proposto por Epstein-Plesset descreve o comportamento de dissolução/crescimento de uma única bolha de gás esférica presente em uma solução super diluída através de uma equação diferencial para

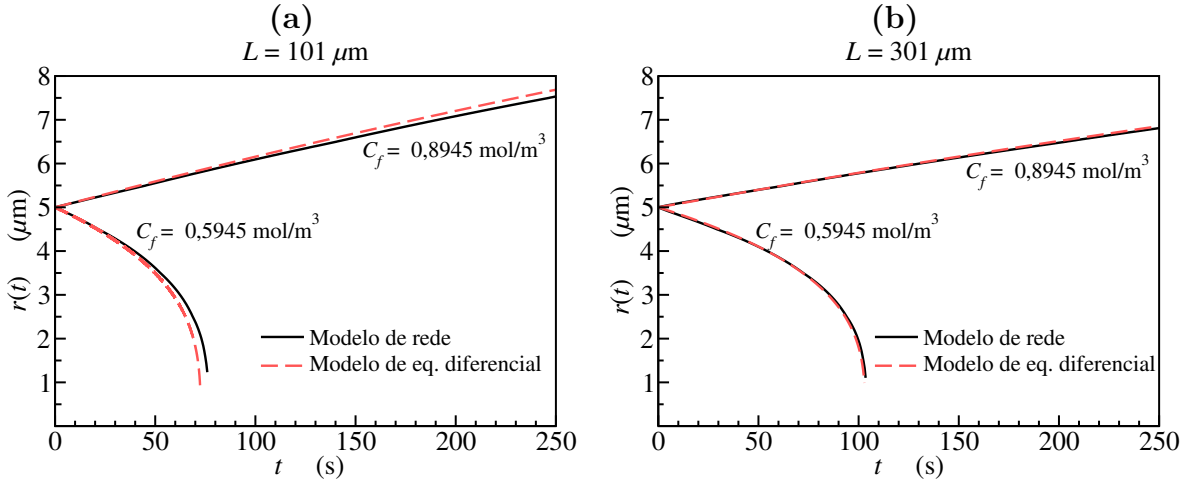


Figura 4.3 – Evolução temporal do raio $r(t)$ para configuração de uma única bolha localizada em sistemas com diferentes valores de concentração de fronteira C_f e tamanhos de rede L . (a) Resultados numéricos obtidos para sistemas com $L = 101 \mu\text{m}$ contendo uma bolha de raio inicial $r_0 = 5 \mu\text{m}$ ($C_H = 0,7867 \text{mol/m}^3$), com concentrações de fronteira iguais a $C_f = 0,5945 \text{mol/m}^3$ (bolha diminuindo) e $C_f = 0,8945 \text{mol/m}^3$ (bolha aumentando). (b) Resultados numéricos obtidos para sistemas com $L = 301 \mu\text{m}$, contendo uma bolha de raio inicial $r_0 = 5 \mu\text{m}$ ($C_H = 0,7867 \text{mol/m}^3$), com concentrações de fronteira iguais a $C_f = 0,5945 \text{mol/m}^3$ (bolha diminuindo) e $C_f = 0,8945 \text{mol/m}^3$ (bolha aumentando). Linhas pretas contínuas correspondem aos resultados obtidos pelo modelo de rede; linhas vermelhas tracejadas indicam resultados obtidos pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional, isto é, equação (3.24).

o raio da bolha em função do tempo, que é dada pela equação (3.1). Baseado no modelo de Epstein-Plesset, desenvolvemos na Seção 3.2 um modelo de equação diferencial quase-bidimensional que considera uma única bolha de gás concêntrica com a origem do sistema, o qual é definido em coordenadas cilíndricas. A equação diferencial obtida para a taxa de dissolução/crescimento é dada pela equação (3.24). Na equação diferencial de Epstein-Plesset, equação (3.13), onde consideramos o sistema como sendo infinito, não há uma dependência da taxa com o tamanho do sistema. Porém, no nosso modelo de equação diferencial quase-bidimensional, equação (3.24), existe uma dependência da taxa com o tamanho L do sistema, já que o modelo trata de uma única bolha presente em um sistema de dimensão finita de diâmetro $d = L$. Portanto, nesta seção, pretendemos estudar como se dá o comportamento entre o tempo de colapso τ_c de uma bolha de gás em função do tamanho L do sistema.

Como já discutimos, a dissolução de uma bolha de gás está associada ao caso dela estar localizada em uma solução não saturada, onde a concentração de gás na solução está abaixo da concentração de Henry presente na interface da bolha, resultando na equação (3.24) em $dr(t)/dt < 0$ (bolha diminuindo). Consideramos então uma bolha de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{mol/m}^3$ localizada em um

sistema com concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ para diâmetros de sistemas que variam de $d = L = 10 \mu\text{m}$ a $5000 \mu\text{m}$. Ao usarmos um valor de concentração de fronteira menor do que a concentração de Henry inicial $C_f < C_H(0)$, a bolha presente na solução terá seu tamanho reduzido até colapsar.

Os resultados obtidos para o tempo de colapso τ_c em função do tamanho da rede para uma bolha de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ são apresentados no painel (a) da Figura 4.4. Os resultados foram obtidos numericamente através do método de Runge-Kutta de quarta ordem para a equação (3.24). Observamos que o tempo de colapso da bolha aumenta a medida que o tamanho do sistema também aumenta. Ao analisarmos a equação (3.24) verificamos que a taxa de dissolução da bolha é inversamente proporcional ao valor de $\ln L$. Portanto, quanto maior for o valor de L , o raio da bolha vai tender a zero para tempos maiores. Além disso, um outro argumento é que, podemos pensar que as fronteiras dos sistemas funcionam como “drenos” de gás, ao aumentarmos o tamanho do sistema, conseqüentemente estaremos aumentando a distância entre a interface da bolha e a fronteira do sistema, logo, o tempo de colapso da bolha de gás deve aumentar a medida que o sistema aumenta.

Ao analisarmos a curva do painel (a) da Figura 4.4, observamos que o seu crescimento tem um comportamento próximo de uma função logarítmica. Para tal comprovação, um gráfico do tempo de colapso em função do logaritmo do tamanho do sistema foi produzido e está exibido no gráfico interno do painel (a) da Figura 4.4. Um ajuste linear considerando os dados numéricos obtidos pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional mostra que o tempo de colapso da bolha de gás em uma solução insaturada cresce com o logaritmo de L , $\tau_c \propto \ln(L)$.

Com o intuito de avaliar se esse resultado foi obtido apenas por causa de uma coincidência devido às condições iniciais utilizadas na simulação, decidimos realizar outras simulações considerando as mesmas condições iniciais, entretanto, com um valor de raio inicial $r(0) = 10 \mu\text{m}$, o que leva a uma concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7176 \text{ mol/m}^3$. O resultado para uma bolha de raio inicial $r(0) = 10 \mu\text{m}$ é mostrado no gráfico do painel (b) da Figura 4.4. Observamos que a curva para o tempo de colapso em função do tamanho do sistema tem o mesmo comportamento para o caso da bolha com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$. O tempo de colapso para bolha de raio inicial $r(0) = 10 \mu\text{m}$ é maior do que para $r(0) = 5 \mu\text{m}$ para as mesmas dimensões de rede. Tal resultado é intuitivo uma vez que uma bolha com raio maior levará mais tempo para colapsar. De qualquer maneira, nossos resultados numéricos indicam que, mesmo para uma bolha com raio inicial $r(0) = 10 \mu\text{m}$, o tempo de colapso da bolha de gás em uma solução insaturada cresce com o logaritmo de L , $\tau_c \propto \ln(L)$. Concluímos que uma bolha de gás em uma solução insaturada descrita pela equação (3.24) possui um tempo de colapso que cresce com logaritmo de L , $t_C \propto \ln(L)$.

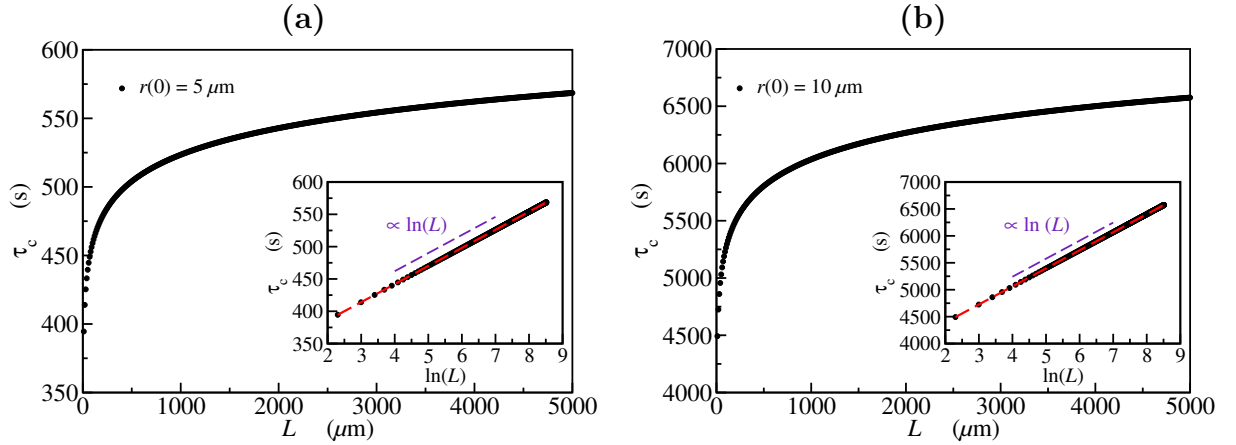


Figura 4.4 – (a) Gráfico do tempo de colapso τ_c em função do tamanho do sistema L para uma bolha de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, localizada em um sistema com concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$, para tamanhos de sistemas que variam de $d = L = 10 \mu\text{m}$ a $5000 \mu\text{m}$. (b) Gráfico do tempo de colapso τ_c em função do tamanho do sistema L para uma bolha de raio inicial $r(0) = 10 \mu\text{m}$, com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7176 \text{ mol/m}^3$, localizada em um sistema com concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$, para tamanhos de sistemas que variam de $L = 10 \mu\text{m}$ a $5000 \mu\text{m}$. Resultados obtidos numericamente através do método de Runge-Kutta de quarta ordem através da equação (3.24).

4.1.2.2 Comportamento assintótico

Nesta seção estamos interessados na análise do comportamento assintótico de $r(t)$ obtido pela equação (3.24), considerando um sistema de diâmetro $d = L$ em coordenadas cilíndricas, com concentração C_f na fronteira do sistema, contendo uma única bolha de gás centralizada na origem do sistema.

Consideramos uma bolha de gás localizada em uma solução supersaturada em que a concentração de gás na solução encontra-se acima da concentração de Henry presente na interface da bolha, de modo que resultado $dr(t)/dt > 0$. Portanto, a bolha de gás cresce com o tempo e assim é possível analisar o comportamento assintótico da equação diferencial para tempos longos, o que não seria possível caso a bolha estivesse diminuindo. Para isso, escolhemos uma bolha de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$ localizada em um sistema com concentração de fronteira igual a $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$.

Os resultados obtidos numericamente através do método de Runge-Kutta de quarta ordem para a equação (3.24) são apresentados na Figura 4.5 para valores de $L = 101, 401, 1601, 6401, 25601, 102401, 409601$ e $1638401 \mu\text{m}$. Obtemos valores para o raio da bolha até um tempo de $t = 10^6 \text{ s}$, valor este que corresponde aproximadamente a 12 dias. Podemos observar que para valores pequenos de L , por exemplo, $L = 101$ e $401 \mu\text{m}$, a distância entre a interface da bolha de gás até a extremidade do sistema torna-se pequena. Nesse

caso, a bolha de gás sofre uma grande influência da concentração de fronteira C_f presente na extremidade do sistema, levando a um crescimento acelerado. Como consequência, a bolha acaba tocando a extremidade da rede antes de $t = 10^6$ s.

Os resultados numéricos apresentados no painel (b) da Figura 4.5, indicam que $r(t)/r(0) \propto t^{0,36}$ para valores grandes de L . Ao passo que o resultado teórico obtido através do modelo de Epstein-Plesset, discutido no apêndice C.1, é que o raio cresça com $r(t) \propto t^{0,5}$. Mesmo que continuemos a aumentar o valor de L até que o sistema seja considerado infinito, como é feito no modelo de Epstein-Plesset, nossos resultados sugerem que o raio da bolha continuará crescendo com $t^{0,36}$.

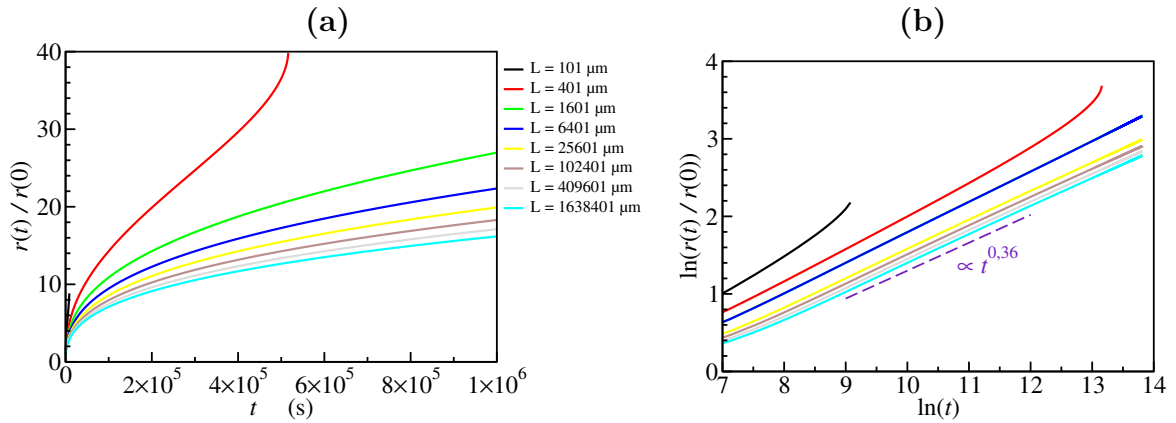


Figura 4.5 – (a) Gráfico da razão $r(t)/r(0)$ em função do tempo para uma única bolha de gás com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, localizada em uma solução com concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ para valores de $L = 101, 401, 1601, 6401, 25601, 102401, 409601$ e $1638401 \mu\text{m}$. (b) Gráfico do logarítmico do $r(t)/r(0)$ em função do tempo. Os resultados foram obtidos numericamente através do método de Runge-Kutta de quarta ordem a partir da equação (3.24).

Por fim, após realizarmos os estudos dos comportamentos da equação (3.24) perceberemos diferenças nos resultados entre o modelo de equação diferencial quase-bidimensional e o modelo de EP. Presenciamos que o tempo de colapso τ_c cresce com $\ln(L)$ e que o raio $r(t)$ cresce com $t^{0,36}$ obtidos pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional, enquanto que, para o modelo de EP, o tempo de colapso independe do tamanho do sistema e o raio $r(t)$ cresce com $t^{0,5}$. Essas diferenças podem ser justificadas devido ao fato da área efetiva, onde ocorrem as trocas de gás entre a bolha e a solução, serem diferentes, $A(t) = 2\pi r(t)\ell$ (modelo de equação diferencial quase-bidimensional) e $A(t) = 4\pi(r(t))^2$ (modelo EP). Logo, a quantidade de moléculas de gás trocada na interface da bolha será realizada sobre uma superfície maior no modelo de EP do que no modelo quase-bidimensional.

4.2 Sistema com duas bolhas

A presente seção inclui resultados numéricos obtidos para o modelo de rede considerando um sistema com duas bolhas de gás. Uma vez que as bolhas estão dispostas pela rede, a evolução de um sistema com mais de uma bolha de gás se dá através de um crescimento competitivo, onde bolhas maiores crescem em detrimento do decréscimo de bolhas menores, fenômeno conhecido como amadurecimento de Ostwald.

A fim de observar a troca de partículas de gás entre bolhas num sistema, dispomos, inicialmente, de uma rede de tamanho $L = 110 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$ contendo duas bolhas de gás. A bolha menor possui um raio inicial $r_s = 10 \mu\text{m}$, com centro localizado em $x_s = 20 \mu\text{m}$ e $y_s = 56 \mu\text{m}$, enquanto que a bolha maior possui de um raio inicial $r_b = 30 \mu\text{m}$, centrada em $x_b = 65 \mu\text{m}$ e $y_b = 56 \mu\text{m}$. A configuração inicial do sistema pode ser vista na Figura 4.6. A bolha menor possui uma concentração de gás inicial na interface igual a $C_H = 0,7176 \text{ mol/m}^3$, maior do que a concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$. Logo, a bolha tende a diminuir com o passar do tempo. Olhando para o gráfico da Figura 4.6 confirmamos a diminuição da menor bolha até colapsar próximo de $t = 1250 \text{ s}$. Já a bolha maior possui uma concentração de gás inicial na interface igual a $C_H = 0,6715 \text{ mol/m}^3$, um pouco menor do que a concentração de fronteira. Com isso, a bolha maior tende a crescer, conforme pode ser observado pelo gráfico de cima da Figura 4.6. No instante em que a menor bolha colapsa, uma grande quantidade de partículas de gás é liberada elevando a concentração de gás presente na solução. Parte do gás liberado é absorvido pela bolha maior influenciando diretamente no seu crescimento. Isto pode ser observado no gráfico da Figura 4.6 próximo dos 1250 s, quando ocorre um pequeno aumento no crescimento da bolha maior, o qual coincide com o instante que o raio da bolha menor tende a zero.

De maneira complementar, realizamos simulações considerando as bolhas (menor e maior) evoluindo de forma independente no sistema a fim de comparar os resultados com um sistema onde as duas bolhas de gás interagem entre si. Então, em uma rede de tamanho $L = 110 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$, colocamos uma única bolha de raio inicial $r_s(0) = 10 \mu\text{m}$, centrada em $x_s = 20 \mu\text{m}$ e $y_s = 56 \mu\text{m}$. Em uma outra rede de tamanho $L = 110 \mu\text{m}$, com concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$, colocamos uma única bolha com raio inicial $r_b(0) = 30 \mu\text{m}$, centrada em $x_b = 65 \mu\text{m}$ e $y_b = 56 \mu\text{m}$. Os resultados dessas simulações independentes estão apresentados no gráfico da Figura 4.6 e podem ser identificados pelas linhas azuis pontilhadas. As linhas pretas contínuas denotam os resultados obtidos para o sistema contendo as duas bolhas de gás interagindo entre si.

Ao compararmos os resultados dos sistemas contendo bolhas independentes com os resultados obtidos para o sistema contendo as duas bolhas de gás apresentados na Figura 4.6, percebemos que a bolha maior, na presença da bolha menor, acaba recebendo parte do gás cedido pela bolha menor. Conseqüentemente, a bolha maior tem um crescimento

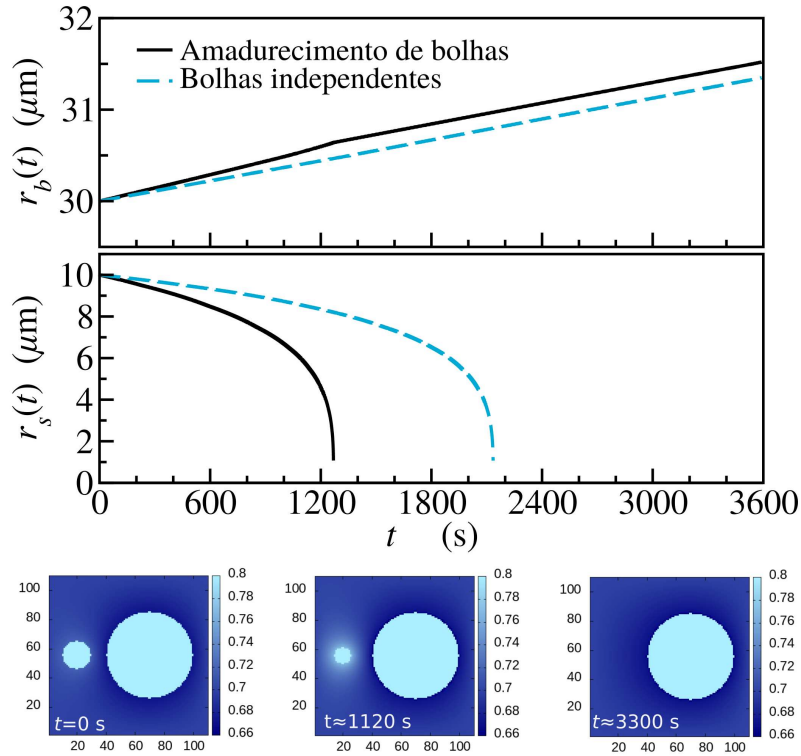


Figura 4.6 – Amadurecimento de Ostwald entre duas bolhas de gás. Evolução temporal dos raios $r_s(t)$ e $r_b(t)$ para duas bolhas localizadas em um sistema de tamanho $L = 110 \mu\text{m}$, com concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$. A bolha menor possui raio inicial $r_s(0) = 10 \mu\text{m}$ ($C_H = 0,7176 \text{ mol/m}^3$, “s” refere-se a *small*) e está centrada em $x_s = 20 \mu\text{m}$ e $y_s = 56 \mu\text{m}$, enquanto que a bolha maior possui raio inicial $r_b(0) = 30 \mu\text{m}$ ($C_H = 0,6715 \text{ mol/m}^3$, “b” refere-se a *big*), centrada em $x_b = 65 \mu\text{m}$ e $y_b = 56 \mu\text{m}$. As linhas pretas contínuas denotam resultados do modelo para rede contendo as duas bolhas; linhas azuis pontilhadas indicam resultados do modelo para rede com bolha independente.

menor quando na ausência da bolha menor. Para a bolha menor a presença da bolha maior em sua vizinhança tem uma influência significativa na evolução de seu tamanho. Podemos observar que a presença da bolha maior reduz o tempo de colapso da bolha menor de 2150 s para 1250 s, tendo uma diminuição de aproximadamente 1000 s. Conseqüentemente, a bolha menor tem um tempo de permanência na rede maior quando a bolha maior não está presente. A descontinuidade na derivada observada no gráfico do raio em função do tempo para a bolha maior é devido ao fato do colapso da bolha menor. Ao colapsar, uma grande quantidade de gás é liberada na solução, e parte desse gás será absorvido pela bolha maior, causando uma pequena descontinuidade no gráfico do raio da bolha maior.

Em suma, o que acabamos de descrever basicamente é o fenômeno de amadurecimento de Ostwald entre duas bolhas de tamanhos diferentes. Sendo assim, foi possível observar em um sistema simples, com apenas duas bolhas de gás, em que a bolha menor perde gás para o meio, diminuindo seu tamanho, e a bolha maior cresce absorvendo parte

desse gás dissolvido na solução.

4.3 Sistema com três bolhas

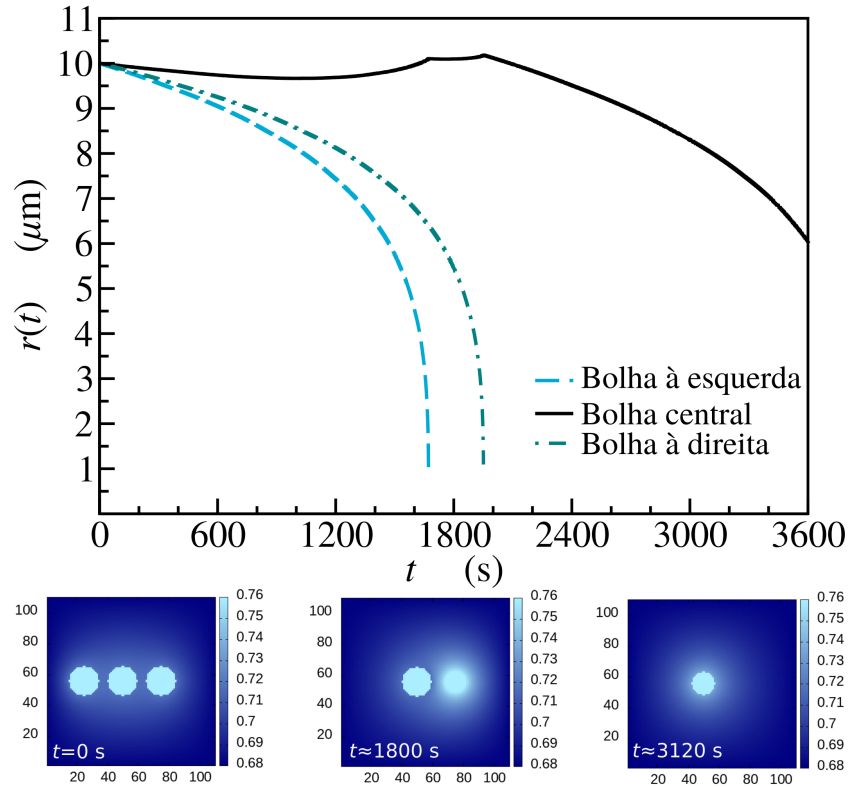


Figura 4.7 – Amadurecimento de Ostwald entre três bolhas de gás. Evolução temporal do raio para três bolhas presentes em uma rede de tamanho $L = 110 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$. As três bolhas possuem o mesmo valor de raio inicial $r_0 = 10 \mu\text{m}$ e concentração na interface igual a $C_H = 0,7176 \text{ mol/m}^3$. As bolhas estão distribuídas da seguinte forma: a bolha à esquerda está centrada em $x = 25 \mu\text{m}$ e $y = 56 \mu\text{m}$; a bolha central está centrada em $x = 50 \mu\text{m}$ e $y = 56 \mu\text{m}$; e, por fim, a bolha à direita está centrada em $x = 75 \mu\text{m}$ e $y = 56 \mu\text{m}$.

Nesta seção apresentamos resultados da evolução temporal de três bolhas de gás localizadas em uma rede de tamanho $L = 110 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,68 \text{ mol/m}^3$. As três bolhas possuem o mesmo valor de raio inicial $r_0 = 10 \mu\text{m}$. As bolhas estão distribuídas da seguinte forma: a bolha à esquerda, está localizada em $x = 25 \mu\text{m}$ e $y = 56 \mu\text{m}$; a bolha ao centro está localizada em $x = 50 \mu\text{m}$ e $y = 56 \mu\text{m}$; e, por fim, a bolha à direita está localizada em $x = 75 \mu\text{m}$ e $y = 56 \mu\text{m}$. A configuração inicial do sistema pode ser vista na Figura 4.7.

Nesse caso, como as bolhas possuem o mesmo tamanho, a equação (2.4) indica que as concentrações de gás nas interfaces de cada uma das bolhas são iguais a $C_H = 0,7176 \text{ mol/m}^3$. Quando assumimos que as bolhas pertencem à sistemas independentes, ainda

assim, as três bolhas possuem uma concentração de gás inicial na interface maior que a concentração de fronteira ($C_f < C_H$). Logo, as bolhas tendem a diminuir com passar do tempo. Quando as três bolhas estão presentes num mesmo sistema, pelo gráfico da Figura 4.7, podemos observar que as bolhas periféricas (esquerda e direita) diminuem até colapsarem. A bolha esquerda tem um tempo de colapso próximo de $t \approx 1650$ s e a bolha direita próximo de $t \approx 2000$ s. Essa diferença de tempo pode ser entendida considerando a distância da bolha à extremidade da rede, a qual influencia diretamente na evolução das bolhas de gás. A bolha à esquerda, devido a sua maior proximidade da fronteira, acaba sendo levada a perder mais gás para solução do que a bolha à direita, conseqüentemente o seu tempo de colapso é menor, como foi visto na Figura 4.7.

É interessante notar que a bolha central, num certo intervalo de tempo, tem uma inversão no seu processo de perda de gás para a solução. Nos tempos iniciais, a bolha centro dá início a diminuição, mas a medida que o tempo aproxima de 1000 s a bolha para de diminuir e passa a crescer, chegando a atingir valores acima do valor para o raio inicial ($r = 10 \mu\text{m}$). Esse crescimento repentino da bolha central é devido ao fato das bolhas à esquerda e à direita colapsarem. Ao olharmos no gráfico da Figura 4.7 conseguimos observar que o crescimento se intensifica no momento em que ocorrem os colapsos das bolhas periféricas. A grande quantidade de gás liberada no colapso de uma bolha faz com que a concentração presente na solução fique supersaturada, tornando-se maior que a concentração de Henry (C_H) presente na interface da bolha central. Quando isso acontece, a bolha começa a não mais ceder gás para a solução, mas a absorver gás desta. Após o colapso da bolha à direita, seguida da difusão de gás pela solução, a concentração da solução é reduzida, atingindo valores abaixo da concentração de Henry (C_H), na vizinhança da bolha central. Com isso, a bolha central retoma o processo de diminuição nos tempos finais.

Concluimos que a presença das bolhas periféricas auxiliam no aumento do tempo de permanência da bolha central na solução. Além disso, com essa simples configuração inicial é possível observar o fenômeno de amadurecimento de Ostwald entre as três bolhas de gás.

4.4 Sistemas com muitas bolhas

Nessa última seção apresentamos resultados preliminares de simulações para redes com várias bolhas de gás. As grandezas físicas adotadas para descrever a evolução temporal dos os sistemas são: raio médio das bolhas $\bar{r}(t)$, número de bolhas $\bar{N}_B(t)$, fração volumétrica $\bar{\phi}(t)$ e distribuições de raios normalizados $\bar{N}(r)/\bar{N}_B(0)$.

Em cada sistema, para o instante inicial $t = 0$, os tamanhos das bolhas de gás na solução obedecem uma distribuição normalizada de raios iniciais $f(r, 0)$ que é descrita por uma distribuição q -Weibull [15] dada pela equação (1.1). Assumindo parâmetros $q = 1, 32$,

$\kappa = 2,69$ e $\lambda = 11,98 \mu\text{m}$, determinados a partir do ajuste não linear considerando os dados apresentados na Figura 1.1 (no gráfico da direita) obtidos experimentalmente [9, 10], conforme foi discutido na Seção 1.2.

O número inicial de bolhas $N_B(0)$ em cada sistema é definido a partir do valor de fração de área $\bar{\phi}_{\text{exp}} = 0,257$ obtido experimentalmente, vide 1.2, então $\phi' = \bar{\phi}_{\text{exp}}$ no algoritmo computacional, vide Subseção 2.2.1. A fração de área inicial da rede é calculada da seguinte maneira

$$\phi(0) = \frac{1}{L^2} \sum_{n=1}^{N_B(0)} \pi r_n^2(0), \quad (4.1)$$

onde L é o tamanho linear da rede quadrada, então, L^2 é referente a área total do sistema, $N_B(0)$ o número inicial de bolhas e $\pi r_n^2(0)$ a área ocupada pela n -ésima. Portanto, o número inicial de bolhas $N_B(0)$ será estabelecido quando $\phi(0) = \bar{\phi}_{\text{exp}}$. Estabelecido o número de bolhas e seus respectivos tamanhos, suas posições pela rede são definidas de forma aleatória, evitando o contato e sobreposição entre bolhas e também o contato das bolhas com as fronteiras da rede.

Para testar o modelo de rede com múltiplas bolhas, foram escolhidas redes de tamanho $L = 500 \mu\text{m}$ e foram realizadas simulações com duas concentrações de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ e $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$. Tais valores foram escolhidos a partir do gráfico da Figura 1.1 (à direita), o qual indica que o r^* , que denota o valor de r correspondente ao valor máximo da distribuição inicial, encontra-se em $r^* \approx 10,95 \mu\text{m}$. Como a concentração de Henry presente na interface de uma bolha com esse raio r^* é $C_H = 0,7110 \text{ mol/m}^3$, então, decidimos trabalhar com dois valores de concentração de fronteira, sendo um valor abaixo e outro acima de $0,7110 \text{ mol/m}^3$. Uma bolha com concentração de Henry $C_H = C_f$ em sua interface fornece um valor de raio r_f dado por

$$\begin{aligned} \left(\bar{P} + \frac{2\sigma}{r_f} \right) H &= C_f, \\ r_f &= \frac{2\sigma H}{C_f - \bar{P}H}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Diante disso, o sistema com $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ possui $r_f = 15 \mu\text{m}$, valor maior que r^* . As bolhas de gás presentes na rede com raio abaixo de $15 \mu\text{m}$ tendem a diminuir até colapsarem. E o sistema com $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$ fornece $r_f = 5 \mu\text{m}$, valor menor que r^* , onde as bolhas com raio abaixo de $5 \mu\text{m}$ tendem a diminuir até colapsarem.

A fim de obter uma análise estatística com uma quantidade maior de número de bolhas de gás, decidimos realizar uma análise estatística utilizando dez sistemas com concentração de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$, assumindo que a distribuição espacial das bolhas de gás pela rede seja diferente em cada um deles para $t = 0$. Da mesma forma, fizemos uma análise estatística utilizando dez sistemas com concentração de fronteira $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, assumindo que a distribuição espacial das bolhas de gás pela rede

seja diferente em cada sistema para $t = 0$.

As configurações iniciais para cada uma das dez redes, com $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ e $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, estão apresentadas nas figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. Comparando os sistemas da Figura 4.8 com os da 4.9, percebe-se que a distribuição espacial das bolhas de gás usada no sistema 1 com concentração de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ é igual ao sistema 1 de concentração de fronteira $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$. Isso foi feito de maneira proposital também para os outros sistemas. Analisando as figuras podemos verificar que não houve em nenhum dos sistemas sobreposição de bolhas de gás ou até mesmo bolhas tocando as extremidades da rede.

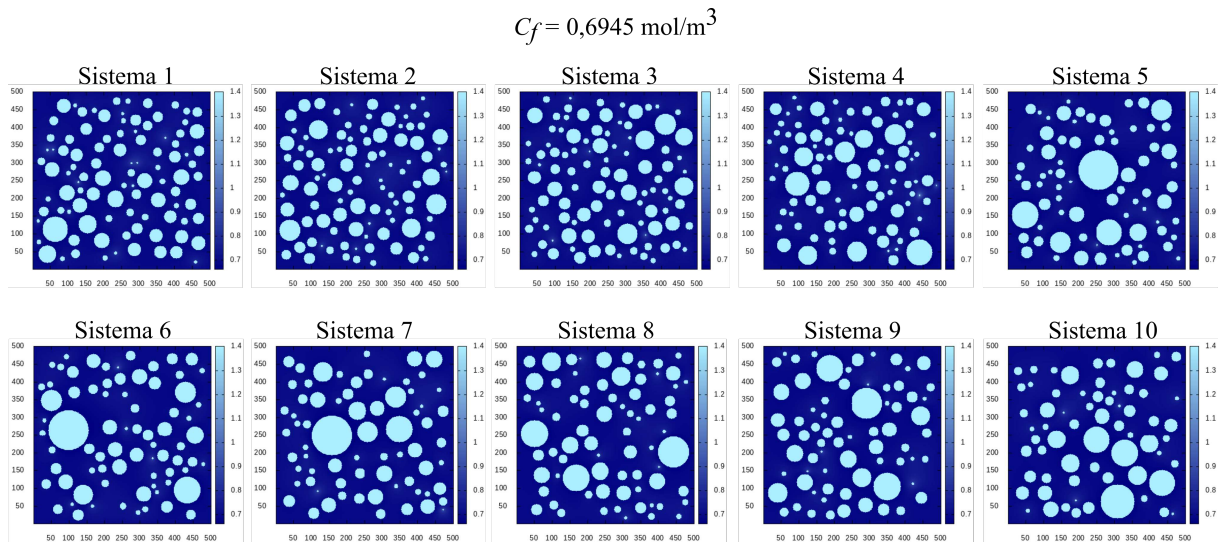


Figura 4.8 – Configuração inicial de dez sistemas de tamanho $L = 500 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$. A distribuição espacial das bolhas de gás pela rede é diferente em cada um dos sistemas.

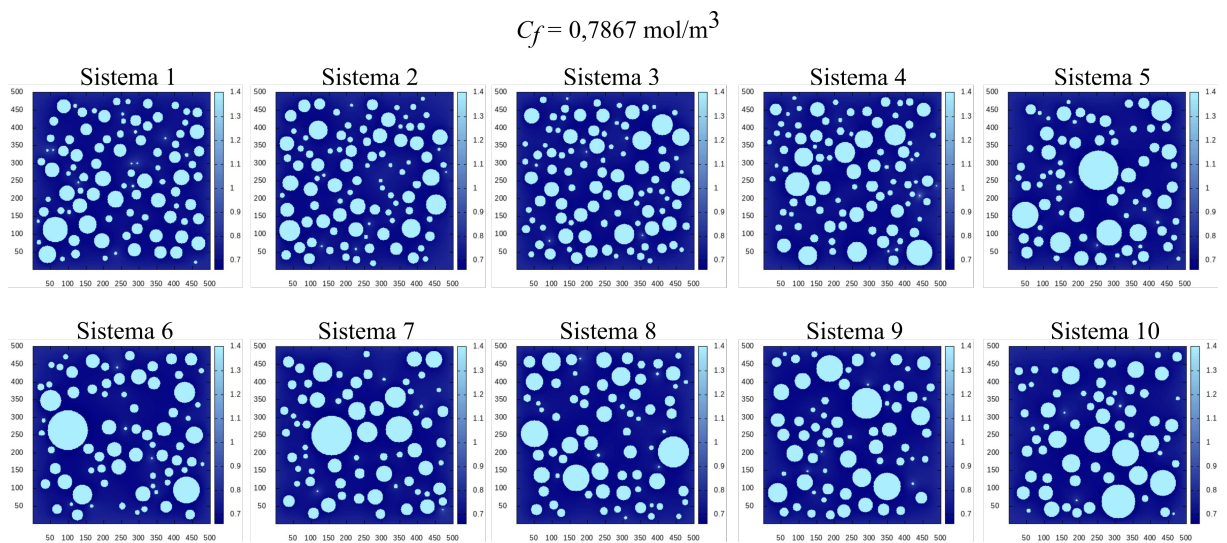


Figura 4.9 – Configuração inicial de dez sistemas de tamanho $L = 500 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$. A distribuição espacial das bolhas de gás pela rede é diferente em cada um dos sistemas.

Os resultados das simulações para o raio médio $\bar{r}(t)$ mostram que ele aumenta com o tempo tanto para $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ quanto $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, o que pode ser concluído diretamente na Figura 4.10. Por outro lado, as simulações mostram que enquanto o raio médio $\bar{r}(t)$ aumenta com o tempo, o número de bolhas $\bar{N}_B(t)$ diminui, conforme também indicado na Figura 4.10. Os gráficos da fração de área parecem indicar que, durante os 3600 s, $\bar{\phi}(t)$ quase não houve tanta variação. Para $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$, a fração de área mantém-se diminuindo, porém, para $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, a fração de área deixa de diminuir e passa a aumentar com o tempo.

Dessa forma, as simulações realizadas para sistemas de bolhas de gás nitrogênio N_2 em uma solução com parâmetros reológicos semelhantes aos do sangue humano, mostram que o raio médio das bolhas no sistema tende a aumentar com o tempo enquanto que o número de bolhas médio diminui, vide Figura 4.10. Isso é uma característica típica do amadurecimento de Ostwald.

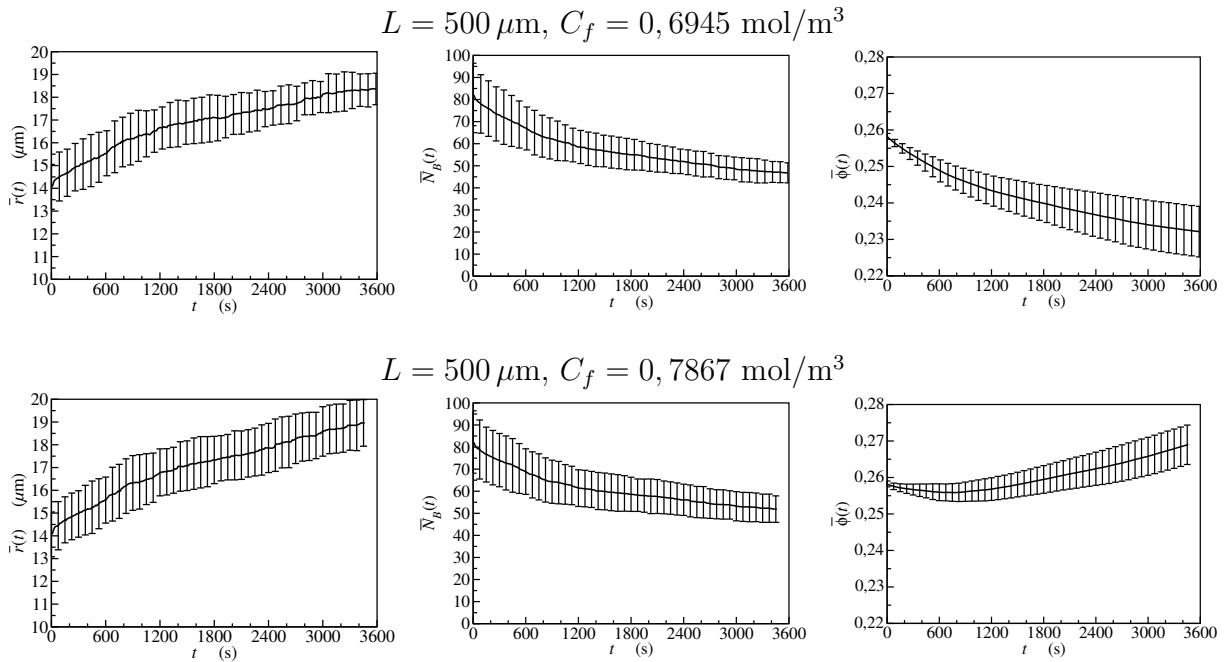


Figura 4.10 – Gráficos dos valores médios para o raio $\bar{r}(t)$, número de bolhas $\bar{N}_B(t)$ e fração de área $\bar{\phi}(t)$ em função do tempo. Os resultados foram obtidos a partir de médias feitas sobre dez sistemas independentes com condições iniciais semelhantes. As simulações consideraram sistemas com tamanho $L = 500 \mu\text{m}$, com bolhas arranjadas aleatoriamente e com raios inicialmente distribuídos de acordo com equação (1.1). Os gráficos superiores são referentes aos sistemas com $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ e os inferiores $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$. As barras de erro representam o desvio padrão da média.

Ao menos qualitativamente, é possível observar a atuação do amadurecimento de Ostwald nas bolhas presentes na solução. Por exemplo, a Figura 4.11 exibe duas imagens de uma rede de tamanho $L = 500 \mu\text{m}$, com concentração de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ para tempos $t = 0$ e 2000 s. Na imagem à esquerda, $t = 0$ s, tem-se um grande número de bolhas pequenas e algumas maiores. A medida que o tempo passa, é possível observar

o número de bolhas diminuir devido ao desaparecimento das bolhas menores. O aumento das bolhas maiores não é muito evidente porque a quantidade de gás contida no interior da bolha menor não é suficiente a ponto de produzir um aumento significativo das bolhas maiores. Na imagem para $t = 2000$ s, isto é, Figura 4.11 à direita, vemos que as bolhas menores desaparecem, e restaram apenas as bolhas maiores. Característica típica do fenômeno de amadurecimento de Ostwald.

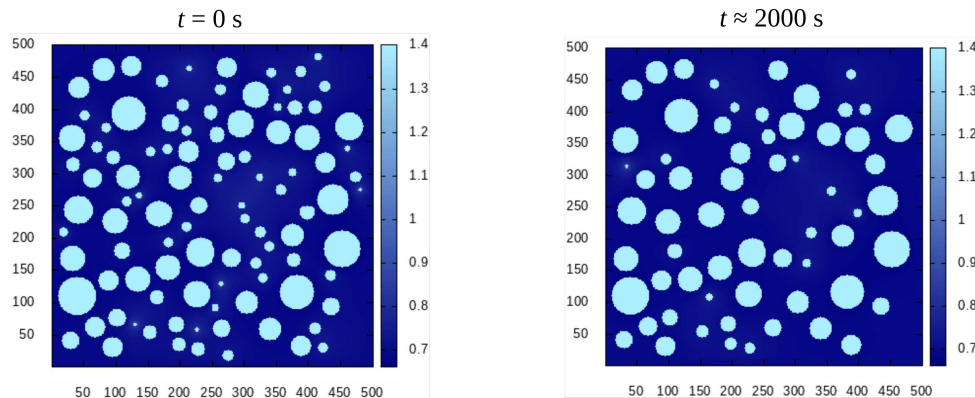


Figura 4.11 – Atuação do amadurecimento de Ostwald em uma rede de tamanho $L = 500 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$. Imagem à esquerda: configuração do sistema em $t = 0$ s. Imagem à direita: configuração do sistema para o tempo $t \approx 2000$ s.

Uma outra maneira de investigar a influência do amadurecimento de Ostwald na evolução das bolhas de gás presente em uma solução é através da análise das distribuições dos tamanhos das bolhas em função do tempo. Para isso construímos gráficos mostrando a evolução da distribuição dos tamanhos para o caso de concentração de fronteira $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ até o tempo de 1 hora (ou 3600 s) e o caso onde $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$ o qual foi somente até 3462,5 s, devido a uma das bolhas de gás presente na solução tocar a fronteira da rede, evitando assim, que uma simulação de um sistema em particular desse dê continuidade com sua evolução no tempo. A Figura 4.12 exhibe os resultados obtidos para as distribuições a partir de simulações para dois valores de concentrações de fronteiras, $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ (painel (a)) e $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$ (painel (b)). Em ambos os casos, observa-se que a distribuição inicial obtida pelas simulações aproxima-se da curva de ajuste determinada a partir dos dados experimentais em $t = 0$ s. Com isso verificamos que a distribuição inicial dos raios das bolhas está de acordo com equação (1.1) obtida experimentalmente. Observamos que a posição do pico da distribuição apresentou um pequeno deslocamento para direita. Mesmo que a posição do pico da não coincida com o valor do raio médio, o seu deslocamento para direita também indica que o raio médio do sistema aumentou. Além disso, podemos ver na Figura 4.12 que bolhas com raio abaixo do valor de r_f , equação (4.2), tendem a colapsar com o tempo, enquanto que bolhas com raio maior tendem a crescer.

Por fim, os resultados referentes a distribuição de tamanhos apresentados na Figura

4.12, além da análise para evolução temporal do raio médio $\bar{r}(t)$ e do número de bolhas $\bar{N}_B(t)$ exibidos na Figura 4.10, demonstram a presença do fenômeno de amadurecimento de Ostwald na evolução das bolhas de gás, tal como foi observado durante as análises experimentais, vide referência [9].

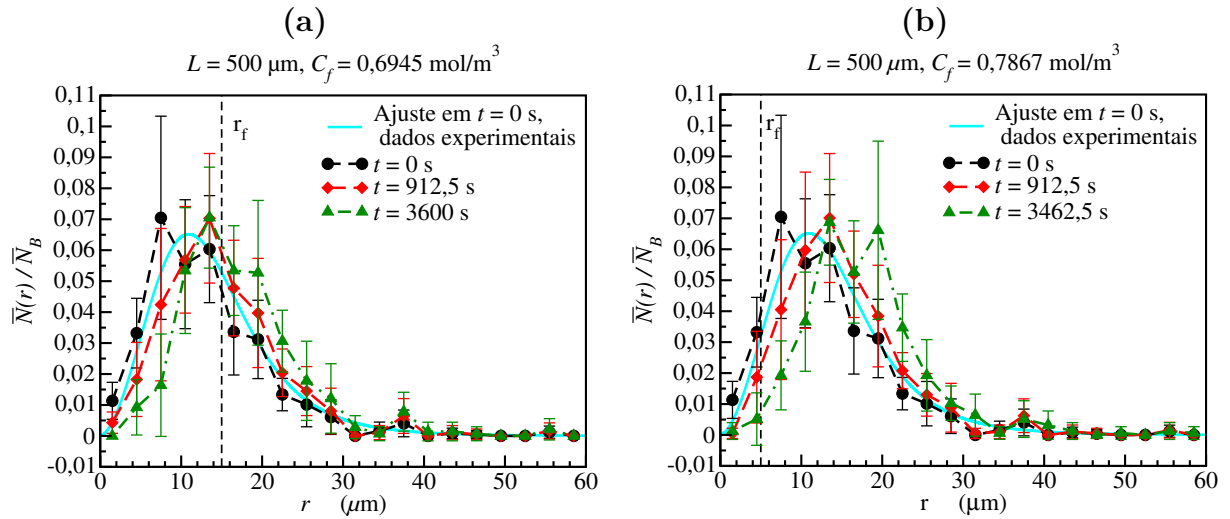


Figura 4.12 – Gráficos da evolução da distribuição média dos tamanhos obtidas a partir de simulações para dois valores de concentração de fronteira, $C_f = 0,6945 \text{ mol/m}^3$ (painel (a)) e $C_f = 0,7867 \text{ mol/m}^3$ (painel (b)). Os valores médios $\bar{N}(r)$ e \bar{N}_B foram calculados a partir de simulações de dez sistemas independentes com condições iniciais semelhantes. As simulações consideraram sistemas com tamanho $L = 500 \mu\text{m}$ com bolhas arranjadas aleatoriamente e com raios inicialmente distribuídos de acordo com a equação (1.1), com parâmetros determinados a partir dos dados experimentais [9, 10]. As barras de erro representam erros obtidos através de propagação calculados a partir dos desvios padrão das médias de $N(r)$ e N_B .

V Conclusões e perspectivas

Experimentalmente sabemos que uma bolha de gás dissolverá ou crescerá dependendo da concentração de gás dissolvida na solução: se a concentração de gás na solução estiver num estado não saturado, a bolha de gás presente na solução diminuirá até colapsar, ao passo que, se a concentração de gás na solução estiver supersaturada, a bolha tenderá a crescer. Para o caso simples que envolve apenas uma única bolha, os resultados numéricos obtidos pelo modelo de rede mostraram qualitativamente que, quando a bolha se encontra numa solução com concentração de gás inferior a concentração de saturação, a bolha tende a diminuir, e, quando a solução está com concentração acima da concentração de saturação a bolha tende a crescer. Portanto, os resultados obtidos pelo modelo de rede estão condizentes com o esperado, demonstrando que a construção e a implementação do modelo foram realizadas de forma correta.

No Capítulo II apresentamos o modelo de rede, baseado em uma rede quadrada bidimensional discreta e finita; e, no Capítulo III, introduzimos o modelo de equação diferencial quase-bidimensional, que foi desenvolvido baseado no modelo de Epstein-Plesset para um sistema em coordenadas cilíndricas. Ao compararmos os resultados de um sistema com uma única bolha de gás obtidos pelo modelo de rede com os resultados obtidos pelo do modelo de equação diferencial quase-bidimensional, observamos uma excelente concordância entre os modelos. Portanto, conseguimos através do modelo de equação diferencial validar o desenvolvimento e a implementação computacional do modelo de rede. Apesar de envolver apenas o caso de uma bolha na solução, também realizamos a caracterização do modelo de equação diferencial quase-bidimensional descrito pela equação (3.24). O resultado obtido para de uma bolha aumentando mostrou que, para tempos longos, o raio da bolha apresenta um comportamento assintótico com $r(t) \propto t^{0,36}$, que é diferente do observado para o modelo de Epstein-Plesset, isto é, $r(t) \propto t^{0,5}$. Essa desigualdade de resultados pode ser justificada devido às diferenças dos valores das áreas efetivas dos modelos, $A(t) = 2\pi r(t)\ell$ e $A(t) = 4\pi(r(t))^2$, e, ao modelo de equação diferencial quase-bidimensional considerar um sistema finito com concentração na fronteira constante e fixa no tempo, enquanto que o EP considera sistema infinito. A análise gráfica do tempo de colapso em função do tamanho do sistema permitiu concluir que $\tau_c \propto \ln L$. O modelo quase-bidimensional acaba levando em consideração a finitude do sistema como um fator evolutivo para bolha de gás.

Para o modelo de rede, os resultados apresentados no Capítulo IV, demonstram claramente a ocorrência do fenômeno de amadurecimento de Ostwald a partir dos gráficos obtidos para os raios das bolhas em função do tempo em sistemas com duas e três bolhas. As simulações computacionais utilizando o modelo de rede permitiram observar o quanto importante é a dependência entre a distância entre as bolhas e sua evolução no tempo. A

título de exemplo, no caso apresentado das duas bolhas alinhadas, pode-se concluir que, quanto mais próxima uma bolha menor estiver da bolha maior, mais rápido ela desaparecerá, e parte do gás liberado por ela na solução será absorvido pela bolha maior. A diferença entre o modelo de rede para os modelos apresentados no Capítulo I é o fato de considerar explicitamente gradientes de concentração entre diferentes bolhas para descrever a interação entre elas em sistemas finitos. Ao levar isso em consideração, evoluções complicadas podem surgir mesmo para sistema simples, como foi observado para o caso do sistema com três bolhas.

Dos resultados preliminares para sistemas com várias bolhas, que obedecem uma distribuição de tamanhos inicial encontrada experimentalmente, foi possível avaliar (qualitativamente) a ocorrência de um crescimento do raio médio e da diminuição do número de bolhas ao longo do tempo, tal como observado nos resultados experimentais [9, 10]. Além disso, observamos que as bolhas menores no sistema diminuem e, eventualmente, desaparecem com o tempo, ao passo que, as bolhas maiores tendem a crescer às custas das bolhas menores, efeito este que é característico do fenômeno de amadurecimento de Ostwald.

A Figura 4.6 mostra a evolução do raio médio $\bar{r}(t)$, do número de bolhas $\bar{N}_B(t)$, e da fração de área $\bar{\phi}(t)$, avaliados a partir de dez simulações independentes com condições iniciais semelhantes. Os resultados indicam que, embora as concentrações de fronteira C_f sejam ligeiramente diferentes, o comportamento observado para $\bar{r}(t)$ e $\bar{N}_B(t)$ é semelhante para as duas situações. Entretanto, comportamentos levemente distintos na fração de área indicam que as diferenças podem ocorrer para tempos maiores. Por isso, é necessário realizar simulações mais longas para verificar se o comportamento dessas grandezas em tempos longos será semelhante ao observado experimentalmente [9, 10]. Do ponto de vista computacional, é importante realizarmos simulações com redes e número de bolhas cada vez maiores. Isso diminuiria a barra de erro e melhoraria a análise estatística dos resultados para sistemas com várias bolhas de gás.

Há muitas perspectivas e desafios a serem cumpridos. Até o momento, analisamos apenas sistemas com pressão (\bar{P}) e concentração de fronteira (C_f) constantes. Uma proposta é estudar como se dá o comportamento das bolhas de gás no sistema quando variarmos a pressão externa e a concentração de fronteira no tempo. Por fim, acreditamos que, se a influência do amadurecimento de Ostwald em sistemas gás-líquido for relevante para alterar efeitos fisiológicos, nosso estudo poderá contribuir para o desenvolvimento de novas tabelas de mergulho e também para a construção de um novo algoritmo [23] que auxilie no planejamento de paradas descompressivas e/ou protocolos utilizados em medicina hiperbárica.

Apêndices

APÊNDICE A – Difusão na interface de uma bolha de gás

A discretização da equação diferencial de difusão, equação (2.8) para os sítios pertencentes à interface de uma bolha de gás é realizada de maneira diferente. A princípio existem 16 configurações/discretizações possíveis, contudo, como não é permitido que bolhas estejam a uma distância menor que três sítios entre suas interfaces, restringimos a análise para apenas 8 configurações.

Item 1: bolha à esquerda

Caso em que o sítio à esquerda é considerado bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) e o sítio $(i - 1, j)$, conforme ilustrado na Figura A.1, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i-1,j}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i-1,j}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.1})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i+1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t) + C_{i,j+1}(t) \\ &\quad + [C_{i-1,j}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i+1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) + C_{i,j+1}(t) - 3C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

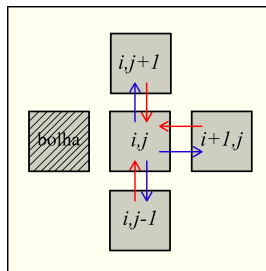


Figura A.1 – Sítio i, j com um sítio à esquerda pertencente à alguma bolha.

Item 2: bolha à direita

Caso em que o sítio à direita é considerado bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) e o sítio $(i + 1, j)$, conforme ilustrado na Figura A.2, então $\vec{J} = 0$. Assim,

temos

$$J_{i+1,j}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i+1,j}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.3})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i-1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t) + C_{i,j+1}(t) \\ &\quad + [C_{i+1,j}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i-1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) + C_{i,j+1}(t) - 3C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

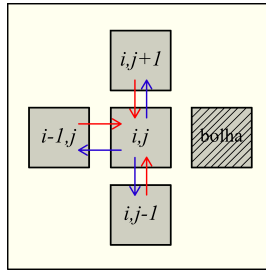


Figura A.2 – Sítio i, j com um sítio à direita pertencente à alguma bolha.

Item 3: bolha acima

Caso em que o sítio acima é considerado bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) no sítio $(i, j + 1)$, conforme ilustrado na Figura A.3, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i,j+1}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i,j+1}(t)}{\Delta y} \right), \quad (\text{A.5})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i+1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i-1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) \\ &\quad + [C_{i,j+1}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i+1,j}(t) + C_{i-1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) - 3C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

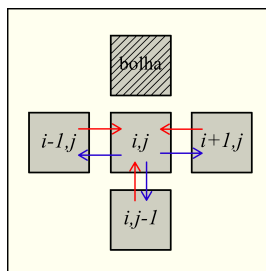


Figura A.3 – Sítio i, j com um sítio acima pertencente à alguma bolha.

Item 4: bolha abaixo

Caso em que o sítio abaixo é considerado bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) e o sítio $(i, j-1)$, conforme ilustrado na Figura A.4, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i,j-1}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i,j-1}(t)}{\Delta y} \right), \quad (\text{A.7})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i+1,j}(t) - 3C_{i,j}(t) + C_{i-1,j}(t) + C_{i,j+1}(t) \\ &\quad + [C_{i,j-1}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i+1,j}(t) + C_{i-1,j}(t) + C_{i,j+1}(t) - 3C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

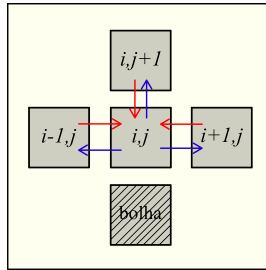


Figura A.4 – Sítio i, j com um sítio abaixo pertencente à alguma bolha.

Item 5: bolha à esquerda e acima

Caso em que os sítios à esquerda e acima são considerados bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) e os sítios $(i-1, j)$ e $(i, j+1)$, conforme ilustrado na Figura A.5, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i-1,j}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i-1,j}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.9})$$

$$J_{i,j+1}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i,j+1}(t)}{\Delta y} \right), \quad (\text{A.10})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i+1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t) \\ &\quad + [C_{i-1,j}(t) - C_{i,j}(t)] \\ &\quad + [C_{i,j+1}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i+1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) - 2C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

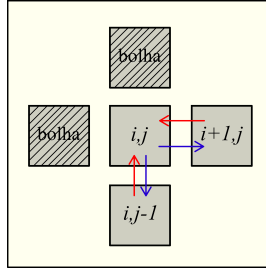


Figura A.5 – Sítio i, j com sítios à esquerda e acima pertencentes à alguma bolha.

Item 6: bolha à esquerda e abaixo

Caso em que os sítios à esquerda e abaixo são considerados bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) e os sítios $(i-1, j)$ e $(i, j-1)$, conforme ilustrado na Figura A.6, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i-1,j}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i-1,j}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.12})$$

$$J_{i,j-1}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i,j-1}(t)}{\Delta y} \right), \quad (\text{A.13})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i+1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i-1,j}(t) \\ &\quad + [C_{i-1,j}(t) - C_{i,j}(t)] \\ &\quad + [C_{i,j-1}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i+1,j}(t) + C_{i,j+1}(t) - 2C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

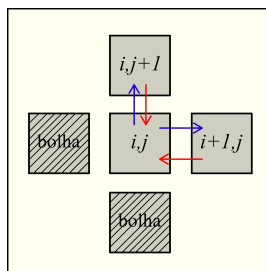


Figura A.6 – Sítio i, j com sítios à esquerda e abaixo pertencentes à alguma bolha

Item 7: bolha à direita e acima

Caso em que os sítios à direita e acima são considerados bolha. Não existe fluxo de gás entre os sítios (i, j) e os sítios $(i+1, j)$ e $(i, j+1)$, conforme ilustrado na Figura

A.7, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i+1,j}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i+1,j}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.15})$$

$$J_{i,j+1}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i,j+1}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.16})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i-1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j-1}(t) \\ &\quad + [C_{i+1,j}(t) - C_{i,j}(t)] \\ &\quad + [C_{i,j+1}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i-1,j}(t) + C_{i,j-1}(t) - 2C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

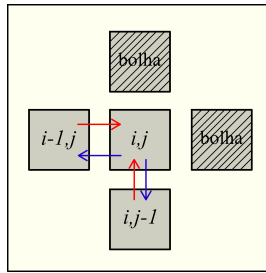


Figura A.7 – Sítio i, j com sítios à direita e acima pertencentes à alguma bolha.

Item 8: bolha à direita e abaixo

Caso em que os sítios à direita e abaixo são considerados bolha. Não existe fluxo de gás entre o sítio (i, j) e os sítios $(i + 1, j)$ e $(i, j - 1)$, conforme ilustrado na Figura A.8, então $\vec{J} = 0$. Assim, temos

$$J_{i+1,j}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i+1,j}(t)}{\Delta x} \right), \quad (\text{A.18})$$

$$J_{i,j-1}(t) = 0 = -D \left(\frac{C_{i,j}(t) - C_{i,j-1}(t)}{\Delta y} \right), \quad (\text{A.19})$$

então a equação (2.17) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\begin{aligned} C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta \{ C_{i-1,j}(t) - 2C_{i,j}(t) + C_{i,j+1}(t) \\ &\quad + [C_{i+1,j}(t) - C_{i,j}(t)] \\ &\quad + [C_{i,j-1}(t) - C_{i,j}(t)] \}, \\ C_{i,j}(t + \Delta t) &= C_{i,j}(t) + \beta [C_{i-1,j}(t) + C_{i,j+1}(t) - 2C_{i,j}(t)]. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

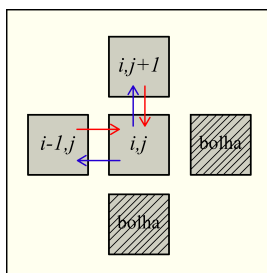


Figura A.8 – Sítio i, j com sítios à direita e abaixo pertencentes à alguma bolha.

APÊNDICE B – Fluxo na interface de uma bolha de gás

Neste apêndice são apresentados resultados do fluxo na interface de uma bolha de gás em função do tempo obtidos pelo modelo de rede e pelo modelo de equação diferencial quase-bidimensional. O modelo de rede considera uma única bolha de gás de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração inicial na interface da bolha $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, concêntrica com o centro do sistema, para tamanhos de redes iguais a $L = 101$ e $301 \mu\text{m}$. O modelo de equação diferencial quase-bidimensional também considera uma única bolha de gás de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração inicial na interface da bolha $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, concêntrica com a origem do sistema, para diâmetros iguais a $d = L = 101$ e $301 \mu\text{m}$.

Uma bolha de gás em uma solução pode crescer ou diminuir por difusão conforme a solução estiver supersaturada ou insaturada. Para observar ambos os casos, foram usados dois valores de concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ e $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$, tanto para o modelo de rede quanto para o modelo de equação diferencial quase-bidimensional.

Para o caso da concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ menor que a concentração de Henry $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, temos uma solução não saturada. A bolha de gás presente na solução terá seu tamanho reduzido com passar do tempo, porque, parte do gás presente no seu interior será cedido para solução. No entanto, no caso em que a concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ está acima da concentração de Henry $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, a solução encontra-se supersaturada. Portanto, parte do gás dissolvido na solução será absorvido pela bolha de gás que, como consequência, terá um aumento de tamanho com passar do tempo.

Assumindo o fluxo para fora da bolha como positivo, o fluxo na interface de uma bolha gás é dada pela seguinte equação

$$J(t) = -\frac{\Delta n(t)}{\Delta t A(t)}, \quad (\text{B.1})$$

onde J é o fluxo de gás na interface da bolha, Δn o número de moles trocado entre a bolha e a solução, $\Delta t = 1,25 \times 10^{-4} \text{ s}$ o intervalo de discretização do tempo e A a área de interface da bolha em contato com a solução. Se $J > 0$, a bolha perde gás para solução. E se $J < 0$, a bolha recebe gás da solução¹.

Para o modelo de rede a troca de mols/partículas de gás da bolha de raio r presente

¹ Note que, com a definição (B.1), temos que $\Delta n = -\Delta n_n$, de acordo com a convenção adotada para Δn_n definido na Subseção 2.2.3

em uma rede bidimensional se dá através de um interface de área $A(t) = (\text{NINT}(r(t) - 1)) \times 8 + 4$. Essa aproximação é devido ao fato de termos uma bolha presente em uma rede bidimensional discretizada. Para o modelo de equação diferencial quase-bidimensional, a área da troca de gás entre a bolha e a solução é dada por $A(t) = 2\pi r(t)\ell$, em que $2\pi r(t)$ é o comprimento da circunferência e ℓ a espessura, onde ℓ corresponde ao tamanho linear característico de um sítio da rede.

A Figura B.1 exibe os gráficos do fluxo de gás na interface da bolha em função do tempo para uma bolha com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ e concentração inicial na interface da bolha igual a $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, em redes de tamanho $d = L = 101$ e $301 \mu\text{m}$, para valores de concentração de fronteira iguais a $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ e $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$. Nos itens (a) e (c) da Figura B.1, o fluxo de gás na interface da bolha é positivo ($J > 0$) tanto para o modelo de rede quanto para o modelo de equação diferencial quase-bidimensional. A bolha de gás presente na solução acaba cedendo gás para a solução (bolha diminuindo), o que é esperado, uma vez que C_f é menor que C_H . Já nos gráficos dos itens (b) e (d), o fluxo de gás na interface da bolha é negativo ($J < 0$). Logo, a bolha de gás absorve gás da solução (bolha aumentando), já que C_f é maior que C_H .

Por fim, o fluxo de gás na interface da bolha em função do tempo é muito pequeno, sendo da ordem de $10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Ao comparar os gráficos (a) com (c) e (b) com (d), é possível observar que o resultado do modelo de equação diferencial quase-bidimensional tem uma maior aproximação do resultado obtido pelo modelo de rede para tamanhos de redes maiores. As discontinuidades no resultado do modelo de rede são justificadas devido ao fato da discretização da área interfacial $A(t) = (\text{NINT}(r(t) - 1)) \times 8 + 4$.

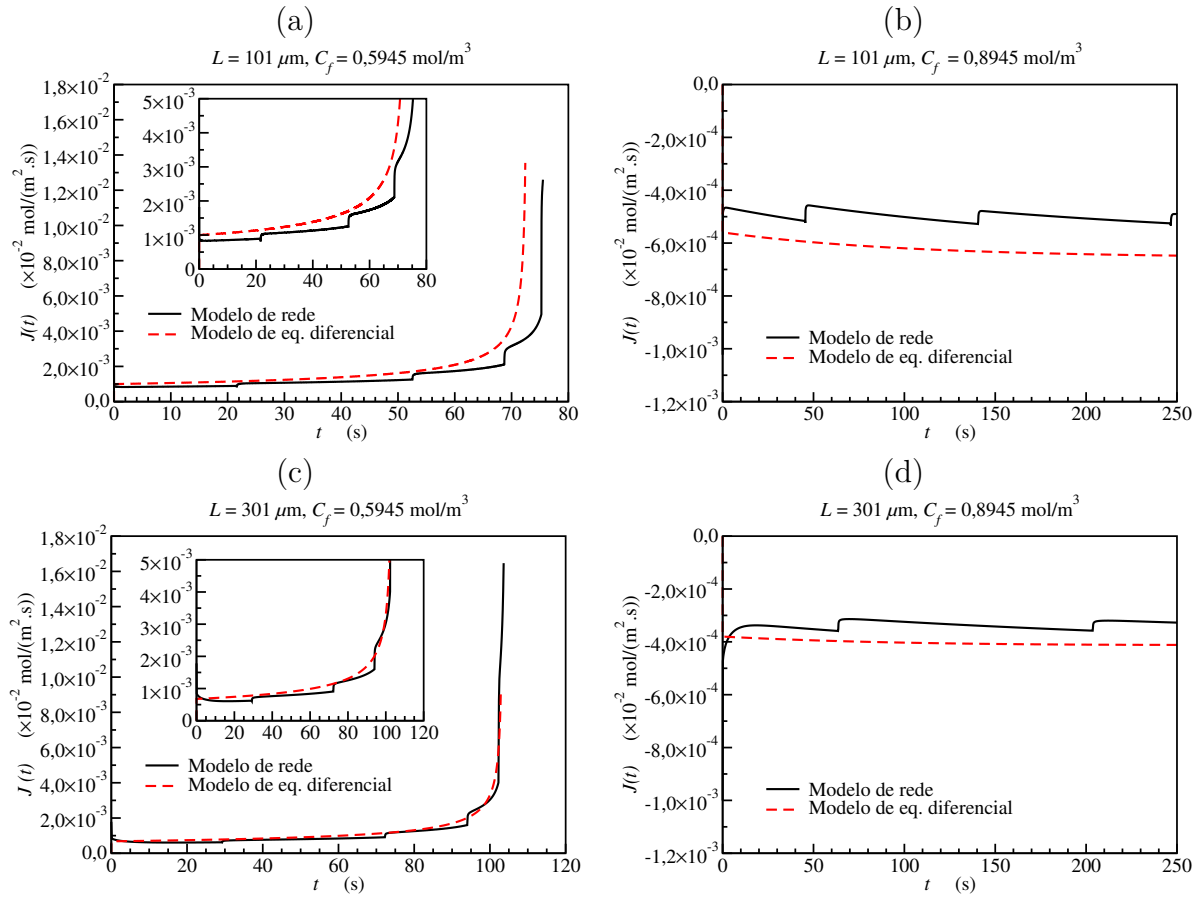


Figura B.1 – Gráficos do fluxo de gás na interface da bolha em função do tempo para uma bolha com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ e concentração inicial na interface igual a $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$. No painel (a), fluxo na interface da bolha presente em um sistema de dimensão $L = d = 101 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ ($J > 0$, bolha diminuindo). No painel (b), fluxo na interface da bolha presente em um sistema de dimensão $L = d = 101 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ ($J < 0$, bolha aumentando). No painel (c), fluxo na interface da bolha presente em um sistema de dimensão $L = d = 301 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ ($J > 0$, bolha diminuindo). No painel (d), fluxo na interface da bolha presente em um sistema de dimensão $L = d = 301 \mu\text{m}$ com concentração de fronteira $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ ($J > 0$, bolha aumentando). Linha preta contínua: resultado referente ao fluxo que transpõe a área interfacial discreta ($A(t) = (\text{NINT}(r(t) - 1)) \times 8 + 4$) para o modelo de rede. Linha vermelha tracejada: resultado do fluxo através da área interfacial contínua ($A(t) = 2\pi\ell r(t)$) para o modelo de equação diferencial quase-bidimensional.

APÊNDICE C – Modelo de Epstein-Plesset

C.1 Comportamento assintótico de $r(t)$ para a bolha aumentando

O modelo de equação diferencial proposto por Epstein-Plesset [16] apresenta soluções aproximadas para a taxa de dissolução e crescimento por difusão de uma única bolha de gás em uma solução gás-líquido infinita, sendo também desprezado o movimento de translação da bolha de gás. Epstein-Plesset assumiram que existem duas forças motrizes responsáveis pela dissolução da bolha de gás em um líquido: o gradiente de concentração de gás do interior da bolha em relação a solução, o gradiente de pressão através da interface curva da bolha. O gradiente de concentração surge da concentração de saturação na superfície da bolha para a concentração de gás (insaturada ou supersaturada) dissolvida na solução; e o gradiente de pressão surge da tensão superficial e da curvatura da interface bolha-solução por meio de uma sobrepressão de Laplace na bolha que isso cria.

Epstein-Plesset classificaram as soluções encontradas para taxa de dissolução/crescimento de uma bolha de gás em duas seções: sem efeito da tensão superficial no processo de difusão; e com efeito da tensão superficial no processo de difusão. Aqui apresentamos resultados com e sem tensão superficial.

No Capítulo III, as equações apresentadas por Epstein-Plesset foram reescritas, para que as grandezas pudessem ser expressas nas formas dimensionais, uma vez que as equações encontradas no artigo [16] são adimensionais. Portanto, a equação (3.13)

$$\frac{dr(t)}{dt} = -DHRT \left(1 - \bar{\chi} + \frac{2\sigma}{\bar{P}r(t)} \right) \left(\frac{3r(t)\bar{P}}{4\sigma + 3r(t)\bar{P}} \right) \left(\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right)$$

faz referência à equação (34) do artigo [16], a qual, por sua vez, é expressa como

$$\frac{dR}{dt} = -\kappa d \frac{1 - f + \tau/(R\rho(\infty))}{1 + 2\tau/(3R\rho(\infty))} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi\kappa t)^{1/2}} \right] \quad (\text{C.1})$$

onde “ dR/dt ” é a taxa de variação do raio em função do tempo, “ R ” raio da bolha de gás, “ t ” tempo, “ κ ” coeficiente de difusão, “ $d = C_S/\rho(R)$ ” em que “ C_S ” é a concentração de saturação e “ $\rho(R)$ ” a densidade de gás no interior da bolha, “ $f = C_i/(\rho(\infty)d)$ ” em que “ C_i ” é a concentração inicial dissolvida e “ $\rho(\infty)$ ” densidade de gás com uma interface gás-líquido de curvatura nula, e “ $\tau = 2M\sigma/(BT)$ ” em que “ M ” é peso molecular do gás, “ σ ” a tensão superficial, “ B ” constante dos gases ideais e “ T ” temperatura.

Aqui, analisamos o comportamento assintótico da equação (3.13). Para entendermos o comportamento assintótico, precisamos analisar a equação (3.13) em um gráfico do raio em função do tempo e observar como o tamanho do raio de uma bolha de gás

em uma solução cresce em função do valor do tempo. A equação diferencial foi resolvida pelo do método de Runge-kutta de quarta ordem [19], o qual faz parte de uma família importante de métodos iterativos e explícitos para a resolução numérica (aproximada) de soluções de equações diferenciais ordinárias.

Como estamos interessados em analisar o comportamento do raio de uma bolha de gás para tempos longos, da ordem de 10^6 s, foram gerados resultados apenas para o caso em que o raio da bolha cresce com o tempo. Para isso, consideramos uma bolha de gás com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, presente em uma solução com concentração inicial de gás $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$. O crescimento ou diminuição da bolha de gás é dado pelo sinal da equação (3.13) ou de $(1 - \bar{\chi} + 2\sigma/(\bar{P}r(t)))$. Note que a concentração de gás inicial na solução está acima da concentração de Henry inicial ($C_f > C_H(0)$), o que resultada em $dr(t)/dt > 0$. Dessa forma, a bolha de gás presente na solução irá crescer com passar o do tempo.

No gráfico da Figura C.1, a linha preta contínua se refere a um resultado numérico obtido a partir da equação (3.13), a linha vermelha tracejada corresponde a equação (C.8) apresentada no apêndice C.3, uma solução analítica para a situação em que não há tensão superficial e que não há o termo transitório $1/\sqrt{\pi Dt}$. No gráfico da Figura C.1 observamos que a bolha de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ presente em uma solução com concentração inicial $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$ cresce com passar do tempo, o que condiz com o esperado. Podemos observar também que não há diferença significativa entre o resultado com e sem tensão superficial. Além disso, no gráfico log-log, para o caso em que há tensão superficial, $r(t)/r(0) \propto t^{0,5}$ para tempos longos. Esse comportamento também é observado para o caso em que a tensão superficial não é considerada.

O comportamento de $r(t)/r(0) \propto t^{0,5}$ para tempos longos pode ser observado na Figura 3 do artigo de Epstein-Plesset, vide referência [16]. A Figura 3 apresentada indica que o comportamento do raio em função do tempo para uma bolha crescendo, não diminuindo como está escrito no artigo original. A curva sólida fornece o comportamento do raio no tempo com tensão superficial nula enquanto que as curvas tracejadas incluem o efeito da tensão superficial. Os resultados mostram que $r(t)/r(0)$ tanto para o caso sem tensão superficial quanto com tensão superficial para tempos longos $r(t)/r(0) \propto t^{0,5}$.

C.2 Tempo de colapso para a bolha diminuindo

Nesta Seção são apresentados resultados obtidos pelo modelo de Epstein Plesset com e sem tensão superficial para uma única bolha de gás de raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ presente em um sistema com concentração na solução inicial igual a $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$. A concentração inicial de Henry presente na interface da bolha é $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$.

Com a concentração na solução menor que a concentração de Henry presente na interface da bolha ($C_f < C_H(0)$), a bolha de gás presente na solução acaba cedendo

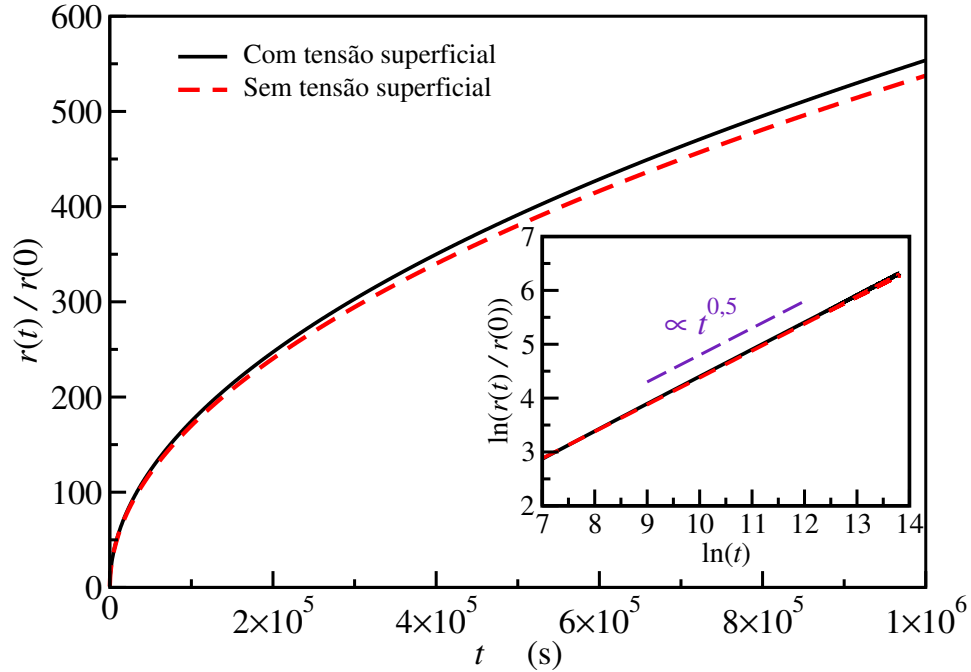


Figura C.1 – Gráfico do raio em função do tempo para uma única bolha de gás com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, presente em uma solução com concentração inicial de gás $C_f = 0,8945 \text{ mol/m}^3$. Gráfico interno é um gráfico log-log do raio em função do tempo. A linha preta contínua se refere a um resultado numérico obtido através do método de Runge-Kutta de quarta ordem a partir da equação (3.13) e a linha vermelha tracejada corresponde a equação (C.8) apresentada no apêndice C.3, a qual corresponde à uma solução analítica obtida para a situação em que não há tensão superficial e que não há o termo transitório $1/\sqrt{\pi Dt}$.

gás para solução. Portanto, os resultados aqui analisados são para o caso de uma bolha diminuindo até atingir o colapso em um sistema que encontra-se com uma solução não saturada.

No gráfico da Figura C.2, a linha preta contínua se refere a um resultado numérico obtido a partir da equação (3.13), e a linha vermelha tracejada corresponde a equação (C.8) apresentada no apêndice C.3, sendo uma solução analítica para a situação em que não há tensão superficial e que não há o termo transitório $1/\sqrt{\pi Dt}$.

O caso em que a tensão superficial é levada em consideração no processo evolutivo da bolha de gás, o tempo de colapso da bolha está próximo de 3,5 s, enquanto que o tempo de colapso para bolha, em que a tensão superficial é considerada nula, é de aproximadamente 15,5 s. Então, quando tensão superficial não é considerada, a bolha tem um tempo de 12 s a mais de permanência no sistema.

Na Figura 4 da referência [16] de Epstein-Plesset, é possível ver a relação entre o raio e o tempo para uma bolha de gás dissolvendo com e sem tensão superficial. Vale notar que a legenda da Figura está incorreta e, tal gráfico, na verdade, é para uma bolha diminuindo e não para uma bolha crescendo como está mencionado na legenda da Figura.

A curva sólida fornece o comportamento do raio no tempo com tensão superficial nula, enquanto que as curvas tracejadas incluem o efeito da tensão superficial. Para as condições mencionadas na legenda, quando a tensão superficial é levada em consideração, a bolha de gás tem um tempo de colapso menor quando comparado com o tempo de colapso sem tensão superficial, o que está condizente com os resultados exibidos na Figura C.2.

Ao comparar os gráficos das Figuras C.1 e C.2, conclui-se que, para a bolha aumentando, não há diferença significativa entre os valores do raio com e sem tensão superficial. Os resultados são muito próximos, mesmo para tempos longos. Para a bolha colapsando, a diferença dos valores do raio com e sem tensão superficial é mais perceptível. Portanto, o efeito da tensão superficial é mais relevante para o caso da bolha diminuindo. A mesma análise pode ser feita a partir dos dados apresentados nas Figuras 3 e 4 da referência [16] de Epstein-Plesset. A diferença dos valores do raio com e sem tensão superficial é mais perceptível para o caso em que a bolha está diminuindo.

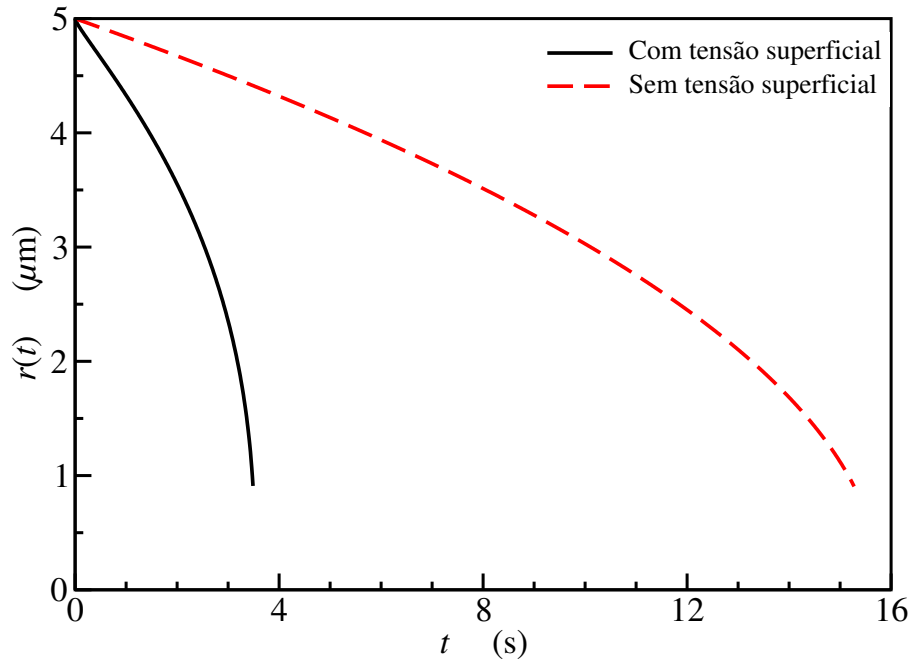


Figura C.2 – Gráfico do raio em função do tempo para uma única bolha de gás com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$, com concentração de Henry inicial $C_H(0) = 0,7867 \text{ mol/m}^3$, presente em uma solução com concentração inicial de gás $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$. A linha preta contínua se refere a um resultado numérico obtido através do método de Runge-Kutta de quarta ordem a partir da equação (3.13) obtida pelo modelo de Epstein-Plesset com tensão superficial. A linha vermelha tracejada corresponde a equação (C.8) apresentada no apêndice C.3, uma solução analítica para a situação em que não há tensão superficial e que não há o termo transitório $1/\sqrt{\pi Dt}$.

C.3 Comportamentos da solução da equação diferencial de Epstein-Plesset desprezando o termo de tensão superficial

Desconsiderando a tensão superficial, a densidade de gás no interior da bolha é constante. Então, o número de mol é dado por $n(t) = V(t)C(t)$, onde $V(t) = (4/3)\pi(r(t))^3$. Conseqüentemente, a concentração do gás no interior da bolha também será aproximadamente constante $C(t) \approx \bar{C} = \bar{P}/(RT)$ (vide equação (3.6)). Logo, a taxa de variação do número de mols no interior da bolha, assumindo que o fluxo J de gás para fora da bolha com superfície esférica $A(t) = 4\pi(r(t))^2$ sendo positivo, é dado por

$$\frac{dn(t)}{dt} = -4\pi[r(t)]^2 J(t), \quad (\text{C.2})$$

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{d}{dt}[V(t)\bar{C}] = \bar{C}4\pi[r(t)]^2 \frac{dr(t)}{dt}. \quad (\text{C.3})$$

Igualando a equação (C.2) com a equação (C.3), a taxa de dissolução/crescimento para o raio da bolha pode ser representada da seguinte forma

$$\frac{dr(t)}{dt} = -\frac{J(t)}{\bar{C}}. \quad (\text{C.4})$$

O fluxo J na interface da bolha é dada pela equação (3.9), ao substituir o valor de $J(t)$ na equação (C.4), a taxa de dissolução/crescimento para uma bolha de gás estática em um meio com gás dissolvido é dada por

$$\frac{dr(t)}{dt} = -\frac{D(C_H - C_f)}{\bar{C}} \left[\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (\text{C.5})$$

Esta equação é constituída em duas partes, o primeiro termo $1/r$ é a parte estável da solução e o segundo termo $1/\sqrt{\pi Dt}$ é a parte transitória da solução. A equação (C.5) é idêntica a equação (11) encontrada no artigo [16] de Epstein-Plesset. Porém, as equações foram refeitas para que sejam expressas no formato dimensional das simulações.

Por conveniência, a equação (C.5) pode ser reescrita da seguinte forma

$$\frac{dr(t)}{dt} = -DHRT(1 - \bar{\chi}) \left[\frac{1}{r(t)} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right], \quad (\text{C.6})$$

onde o termo $\bar{\chi}$ é definido como a razão entre a concentração inicial de gás dissolvida na solução (C_f) pela concentração de Henry (C_H), $\bar{\chi} = C_f/(\bar{P}H)$. E a concentração de saturação ao redor da bolha ($\rho = r$) é $C_H = \bar{P}H$, como $\bar{C} = \bar{P}/(RT)$ para um gás ideal tem-se $C_H/\bar{C} = HRT$.

O primeiro termo entre colchetes ($1/r(t)$) da equação (C.6) é a parte estacionária da equação e o segundo termo $1/\sqrt{\pi Dt}$ é parte transitória da equação. A parte transitória

está relacionada ao tempo para que o perfil de concentração de gás na solução ao redor da bolha se desenvolva. Uma vez que este termo é pequeno, sendo considerado como insignificante, pode ser negligenciado a fim de obter a equação da taxa de dissolução/crescimento aproximada

$$\frac{dr(t)}{dt} = -DHRT(1 - \bar{\chi}) \left[\frac{1}{r(t)} \right]. \quad (\text{C.7})$$

Portanto, a equação para o raio da bolha em uma solução no estado estacionário sem tensão superficial é dada por

$$r(t) = \sqrt{[r(0)]^2 - 2DHRT(1 - \bar{\chi})t}, \quad (\text{C.8})$$

onde $r(0)$ é valor do raio da bolha no instante de tempo $t = 0$. Assumindo a condição $r(\tau_c) = 0$, obtemos uma expressão teórica para τ_c dada por

$$\tau_c = \frac{[r(0)]^2}{2DHRT(1 - \bar{\chi})}. \quad (\text{C.9})$$

O tempo de colapso τ_c para uma bolha de gás com raio inicial $r(0) = 5 \mu\text{m}$ presente em uma solução com concentração inicial $C_f = 0,5945 \text{ mol/m}^3$ é igual a $\tau_c = 15,7836 \text{ s}$, valor que está de acordo com o gráfico da Figura C.2.

Referências

- [1] R. D. Christ and R. L. Wernli Sr, *The ROV manual: a user guide for remotely operated vehicles*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [2] E. Ortiz-Prado, J. F. Dunn, J. Vasconez, D. Castillo, and G. Viscor, “Partial pressure of oxygen in the human body: a general review,” *American Journal of Blood Research*, vol. 9, no. 1, p. 1, 2019.
- [3] O. M. Del Cima, P. C. Oliveira, C. M. Rocha, H. S. Silva, and A. V. Teixeira, “Gas diffusion among bubbles and the DCS risk,” *arXiv preprint:1711.08987*, 2017, publicado no Proceedings da International conference of Underwater Education (ICUE), 06-07 de maio de 2017, Long Beach, Califórnia, EUA.
- [4] L. Kluis and A. Diaz-Artiles, “Revisiting decompression sickness risk and mobility in the context of the smartsuit, a hybrid planetary spacesuit,” *NPJ Microgravity*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8, 2021.
- [5] H. B. Newton, “Neurological complications of scuba diving,” *American Family Physician*, vol. 63, no. 11, p. 2211, 2001.
- [6] B. Wienke, *Biophysics and Diving Decompression Phenomenology*. Bentham Science Publishers, 2016.
- [7] A. A. Bühlmann, “Decompression sickness,” in *Decompression—Decompression Sickness*, pp. 53–62, Springer, 1984.
- [8] B. Hills, “The variation in susceptibility to decompression sickness,” *International Journal of Biometeorology*, vol. 12, no. 4, pp. 343–349, 1968.
- [9] C. M. Rocha, “Evolução de bolhas de ar em misturas de glicerol/água pelo amadurecimento de Ostwald,” *Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa*, 2018.
- [10] O. Del Cima, C. Rocha, A. Teixeira, and B. Wienke, “Ostwald ripening for air bubbles and decompression illness: phenomenological aspects in diving,” *arXiv preprint:1806.05673*, 2018.
- [11] J. Solano-Altamirano, J. D. Malcolm, and S. Goldman, “Gas bubble dynamics in soft materials,” *Soft Matter*, vol. 11, no. 1, pp. 202–210, 2015.
- [12] S. Cueille and C. Sire, “Droplet nucleation and Smoluchowski’s equation with growth and injection of particles,” *Physical Review E*, vol. 57, no. 1, p. 881, 1998.

-
- [13] P. C. Oliveira, “Simulação em duas dimensões do mecanismo de ostwald como processo de evolução de bolhas de um gás em um fluido,” *Monografia (Trabalho final da disciplina e seminário - FIS 497) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa*, Julho-2017.
- [14] P. B. Duncan and D. Needham, “Test of the Epstein-Plesset model for gas microparticle dissolution in aqueous media: effect of surface tension and gas undersaturation in solution,” *Langmuir*, vol. 20, no. 7, pp. 2567–2578, 2004.
- [15] S. Picoli Jr, R. Mendes, and L. Malacarne, “q-exponential, weibull, and q-weibull distributions: an empirical analysis,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 324, no. 3-4, pp. 678–688, 2003.
- [16] P. S. Epstein and M. S. Plesset, “On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 11, pp. 1505–1509, 1950.
- [17] S. J. Blundell and K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press, 2010.
- [18] R. Sander, “Compilation of Henry’s law constants (version 4.0) for water as solvent,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 8, pp. 4399–4981, 2015.
- [19] R. L. Burden and J. D. Faires, “Numerical analysis,” 1997.
- [20] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 1979.
- [21] S. S. Yadav, B. S. Sikarwar, P. Ranjan, R. Janardhanan, and A. Goyal, “Surface tension measurement of normal human blood samples by pendant drop method,” *Journal of Medical Engineering & Technology*, vol. 44, no. 5, pp. 227–236, 2020.
- [22] R. Battino, T. R. Rettich, and T. Tominaga, “The solubility of nitrogen and air in liquids,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 13, no. 2, pp. 563–600, 1984.
- [23] B. Wienke, T. O’Leary, and O. Del Cima, “Empirical bubble broadening and effects on decompression schedules,” *Journal Appl Biotechnol Bioeng*, vol. 5, no. 3, pp. 193–200, 2018.