



UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

César Melo da Rocha

**O MECANISMO DE OSTWALD NA EVOLUÇÃO DE BOLHAS DE GÁS
EM UM FLUIDO COM PARÂMETROS DO SANGUE HUMANO**

Viçosa-MG

2015

CÉSAR MELO DA ROCHA

**O MECANISMO DE OSTWALD NA EVOLUÇÃO DE BOLHAS DE GÁS
EM UM FLUIDO COM PARÂMETROS DO SANGUE HUMANO**

Monografia apresentada ao Departamento
de Física da Universidade Federal de Viçosa
como parte das exigências para a obtenção
do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. ALVARO VIANNA NOVAES DE CARVALHO TEIXEIRA

Viçosa-MG

2015

Dedico esse trabalho à todos aqueles que estudam em escola pública e sonham em estudar em uma universidade federal.

“Now leaving town,

Life in a bubble jungle”

Bubbles - System Of A Down

Sumário

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
I Introdução	1
1.1 Motivação: A doença descompressiva	1
1.2 O estudo de bolhas e espumas aquosas	3
1.2.1 Estabilidade de uma bolha de gás	3
1.2.2 Espumas aquosas	4
1.3 Mecanismos envolvidos na evolução de espumas	6
1.3.1 Coalescência	6
1.3.2 Drenagem	7
1.3.3 O mecanismo de Ostwald	8
1.4 Bolhas dispersas no sangue humano	11
1.5 O problema estudado	13
II Objetivos	14
III Materiais e métodos	15
3.1 Preparação e caracterização da solução	15
3.2 Produção de bolhas	18
3.3 Montagem e programação do experimento	21
3.4 Processamento de imagens e obtenção de dados	24
3.5 Reprodutibilidade do método	27
IV Resultados e discussão	29
4.1 Raio médio e número de bolhas	29
4.2 Distribuição dos tamanhos das bolhas	34

4.2.1	Forma e momentos da distribuição	36
4.3	Fração de volume de ar no sistema	40
V	Conclusões e perspectivas	42
5.1	Conclusões	42
5.2	Perspectivas	43
VI	Apêndice	45
6.1	Propriedades físicas da solução de glicerina(75% V/V)	45
	Referências bibliográficas	46

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao grande Mestre e amigo Jesus que sempre esteve ao meu lado. À minha mãe Dulce Melo por ter dado tanto exemplo de luta, de perseverança e por ter apoiado desde sempre. À minha irmã Alice por ter acreditado em mim e ter me dado todo o apoio que eu precisei durante a época do vestibular e durante a graduação. Agradeço a toda família Rocha pelo carinho e também a família Melo. Agradeço aos meus orientadores Alvaro Vianna e Oswaldo Del Cima pelo bom humor, pela paciência e pela dedicação. Em especial ao professor Oswaldo por ter idealizado esse projeto e por ter me orientado na iniciação científica quando eu ainda fazia Física I e por ter me acompanhado desde essa época até hoje me ajudando inúmeras vezes. Agradeço aos velhos amigos: Anderson (Tiuande), Arthur (Monstrinho), Gabriel (Textura), Alain e tantos outros que também estiveram ao meu lado. Aos amigos da sala 215 (salinha) cuja amizade e paciência foram fundamentais para conclusão das disciplinas e desse trabalho. Aos amigos frequentadores do Prédio das Licenciaturas (PLI), à Lúcia e ao Samuel. Em especial ao Samuel e ao Bruno por terem me ajudado a encontrar o motor de passo para a mesa de deslocamento e por ajudar a resolver as “zicas” do meu computador. Agradeço ainda aos meus amigos de república Renato e Davidson, em especial ao Davidson por ter me ajudado agressivamente durante toda a graduação e pela ajuda na revisão desse trabalho. Aos amigos da família Jiu-Jitsu UFV e à família WR que me ensinaram a “quedar” as dificuldades e “passar o carro” nos problemas do dia-a-dia. Aos amigos do movimento espírita de Ipatinga e de Viçosa, em especial aos amigos do EMEI. Aos irmãos da Ordem Demolay, em especial aos do Capítulo Esperança da Acácia Viçosense. Agradecendo também a todos os amigos e amigas que não foram citados mas que jamais serão esquecidos. Quero agradecer também aqueles que através da música me deram motivação nesse último período e que foram trilha sonora das noites e dos finais de semana em que escrevi esse trabalho: obrigado Thaide & Dj Hum, obrigado Racionais MC’s! Deixo um agradecimento especial à Divisão de Assistência Estudantil e ao Serviço de Bolsa da UFV, pois sem eles jamais seria possível estudar na UFV. Pelo mingau do café da manhã que foi minha principal motivação para acordar cedo todas as manhãs, agradeço ainda aos funcionários do RU. E por fim, agradeço à FAPEMIG e ao CNPq pelo financiamento das bolsas de pesquisa que foram de fundamental importância para a execução desse e tantos outros trabalhos.

Resumo

O MECANISMO DE OSTWALD NA EVOLUÇÃO DE BOLHAS DE GÁS EM UM FLUIDO COM PARÂMETROS DO SANGUE HUMANO

A formação de bolhas de gás como nitrogênio ou hélio devido à descompressão, ou seja, redução da pressão ambiente, assim como, a expansão destas bolhas no sangue e nos tecidos do corpo humano, pode dar origem à chamada doença descompressiva. A doença descompressiva é comum em atividades aeroespaciais e de mergulho, podendo causar lesões reversíveis, irreversíveis e até a morte. Com isso vemos a importância de se estudar a dinâmica de bolhas e dos fenômenos envolvidos nessa dinâmica. O fenômeno que estudamos neste trabalho, o mecanismo de Ostwald, consiste na transferência de gás de bolhas menores para bolhas maiores por difusão do mesmo no meio líquido, observando-se, portanto, o aumento do raio de bolhas maiores em detrimento da diminuição do raio de bolhas menores. Até onde sabemos, o mecanismo de Ostwald ainda não foi contemplado no estudo do fenômeno de descompressão e implementado em modelos descompressivos. O objetivo desse trabalho é apresentar as técnicas experimentais desenvolvidas para a reprodução do mecanismo de Ostwald em um fluido que apresente alguns dos parâmetros do sangue humano, de acordo com a literatura. Neles são apresentados os resultados referentes a atuação desse mecanismo obtidos por meio da análise da evolução temporal do raio médio $\bar{R}(t)$, do número de bolhas $N(t)$ e das distribuições de tamanhos $f(R, t)$. Todos os resultados foram obtidos a partir do processamento de imagens geradas por videomicroscopia. Nesse trabalho estudamos a fundamentação teórica que envolve o mecanismo de Ostwald, fizemos o levantamento de quais os parâmetros do sangue humano que são relevantes para esse mecanismo e as técnicas experimentais utilizadas para acompanhar e caracterizar a dinâmica e a formação de bolhas de gás em um fluido com esses parâmetros. Todas as etapas foram realizadas no Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos, coordenado pelo professor Alvaro Vianna N. C. Teixeira, utilizando-se dos recursos do mesmo e do Departamento de Física da UFV, como programas apropriado para processamento de imagens, microscópio óptico, câmera integrada ao computador, mesa de deslocamento dentre outros.

Abstract

THE OSTWALD RIPENING IN THE EVOLUTION OF GAS BUBBLES IN A FLUID WITH HUMAN BLOOD PARAMETERS

The formation of gas bubbles such as nitrogen or helium caused by decompression, in other words reduced ambient pressure, as well as the expansion of these bubbles in the blood and body tissues, can lead to the called decompression sickness. The decompression sickness is common in aerospace and diving activities, may cause reversible, irreversible injuries and even death. Thus we see the importance of studying the dynamics of bubbles and involved phenomena in this dynamic. The phenomenon we study in the present work, the Ostwald ripening, consists in gas transfer from smaller bubbles to larger bubbles by diffusion in the liquid medium, observing, thus increasing radii of larger bubbles at the expense of decreasing radii of smaller bubbles. As far as we know, the Ostwald ripening was not approached the study of decompression phenomenon and implemented in decompression models yet. The aim of this work are to present the experimental techniques developed for the reproduction of the Ostwald ripening in a fluid that has some of the human blood parameters, according to the literature, and the results by analyzing the temporal evolution of mean radius $\overline{R}(t)$, number of bubbles $N(t)$ and size distributions $f(R, t)$. All results were obtained from the processing of generated images by time-lapse microscopy. In this work, we studied the theoretical foundation that involves the Ostwald ripening, we did a survey of the human blood parameters that are relevant to this mechanism and experimental techniques used to follow and characterize the dynamics and the formation of gas bubbles in a fluid with these parameters. All steps were carried out in the Microfluidics and Complex Fluids Laboratory, led by professor Alvaro Vianna N.C. Teixeira, using either the resources or those of and the Department of Physics at UFV, as appropriate softwares for image processing, optical microscope, integrated camera to computer, displacement table etc.

Capítulo I

Introdução

1.1 Motivação: A doença descompressiva

As bolhas estão presentes no nosso cotidiano. É fácil percebê-las quando fervemos a água ou quando agitamos um líquido e observamos a formação de bolhas de gás no seu interior. Podemos verificar também a formação dessas bolhas no processo de fermentação e também no fenômeno conhecido como descompressão. Uma maneira simples de se observar a formação de bolhas em um líquido devido a descompressão é abrindo uma garrafa de água mineral com gás ou de refrigerante. Em uma garrafa de água mineral, por exemplo, devido ao gás dissolvido, o líquido no interior do recipiente se encontra a uma pressão maior que a pressão atmosférica. Ao abrir a garrafa, promove-se uma descompressão, isto é, uma redução da pressão no interior do recipiente. Isso faz com que a solubilidade do gás no líquido diminua, dando origem às bolhas de gás e à expansão dessas bolhas no fluido em questão. A medida que a pressão no interior do líquido diminui, igualando-se à pressão externa, as bolhas se expandem conforme observamos ao abrirmos uma garrafa de água com gás. A expansão dessas bolhas depende de quão abruptamente se variou essa pressão e da diferença de pressão. Abrindo a garrafa mais lentamente, isto é promovendo uma descompressão mais lenta, as bolhas se expandem mais devagar. A medida que expandem elas diminuem sua densidade e o empuxo as leva para a superfície do líquido fazendo com que o gás contido nelas disperse-se no ar antes mesmo dela alcançar um tamanho considerável. Ao abrirmos a garrafa mais abruptamente, a descompressão é mais rápida e as bolhas se expandem mais, alcançando tamanhos maiores bastante notáveis.

A formação de bolhas devido a descompressão é importante em atividades de mergulho e aeroespaciais. Ao submergirem, mergulhadores se submetem a pressões consideravelmente maiores que a pressão atmosférica. Assim, ao retornarem para a superfície, o organismo do mergulhador sofre a descompressão. Além disso, astronautas também estão sujeitos à descompressão ao entrar no traje espacial que opera em condição hipobárica, isto é, com pressão inferior à pressão

atmosférica [1].

A formação de bolhas de gás em um fluido devido à redução da pressão ambiente, bem como a expansão dessas bolhas, quando ocorre no sangue e nos demais tecidos do corpo humano, pode dar origem à chamada doença descompressiva [2, 3] que por sua vez causa lesões no corpo humano como demonstra a Figura 1.1. Essas bolhas exercem seus efeitos danosos por obstrução mecânica dos vasos sanguíneos e ruptura das células [3] podendo causar lesões reversíveis, irreversíveis e em casos mais graves pode levar até à morte. Uma vez que o mergulhador sofre descompressão somente após retornar à superfície, as lesões que podem ocorrer não afetam a sua atividade. Entretanto, no caso do astronauta essas lesões podem comprometer sua atividade, já que ele é exposto a descompressão ao entrar no traje espacial [1].

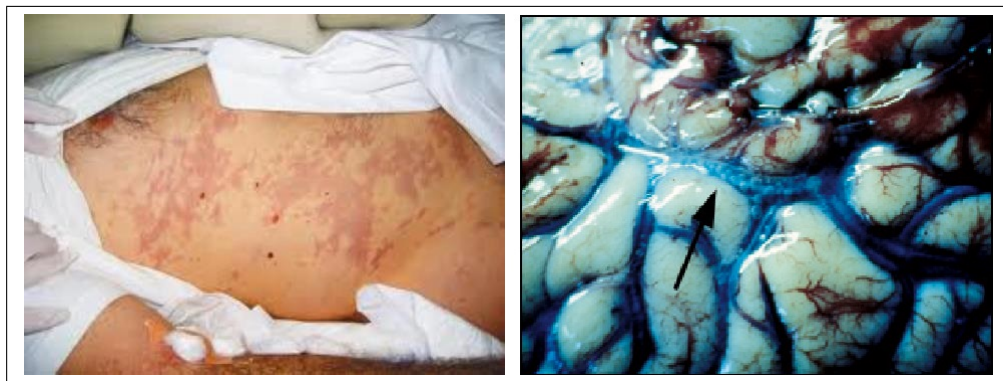


Figura 1.1: Lesões causadas pela doença descompressiva. À esquerda é uma lesão ocorrida devido a obstrução de vasos sanguíneos, conhecida como *Cutis Marmorata* [4] e à direita pela formação de bolhas no cérebro [5].

A doença descompressiva é sempre uma preocupação em atividades que envolvem redução da pressão em que se está submetido. Assim fica evidente a importância de estudar a dinâmica de bolhas no sangue e em outros tecidos do corpo humano e os fenômenos que envolvem essa dinâmica. Existem modelos teóricos que descrevem a formação e crescimento de bolhas no sangue e em outros tecidos do corpo em atividades descompressivas. Um dos mais utilizados é o desenvolvido por Bruce Wienke (1990) e conhecido como *Reduced Gradient Bubble Model* (RGBM)[6]. Nesse modelo são levados em consideração diversos fatores para a dinâmica das bolhas, como coalescência, tribonucleação, difusão entre bolhas e tecido, dentre outros. Entretanto não registrou-se durante a pesquisa bibliográfica nenhuma referência que leve em consideração o fenômeno onde bolhas menores alimentam bolhas maiores conhecido como mecanismo de Ostwald¹ ao descrever os fenômenos envolvidos na doença descompressiva.

¹Detalhes sobre o mecanismo de Ostwald serão abordados na seção 1.3.

1.2 O estudo de bolhas e espumas aquosas

1.2.1 Estabilidade de uma bolha de gás

Na interface entre duas substâncias (gás e líquido, por exemplo) a interação entre as moléculas de uma substância é diferente da interação no seu interior. Essa diferença dá origem ao que chamamos de tensão interfacial, representada pela letra σ e possui dimensão de força por unidade de comprimento. A tensão interfacial também pode ser definida em termos do trabalho dW necessário para produzir uma variação dA na área de uma dada superfície. Dessa forma temos que:

$$dW = \sigma dA. \quad (1.1)$$

Na ausência de outras moléculas acima da interface para interagir, as moléculas da interface tendem a ser atraídas para o interior da substância, deformando a interface de modo a minimizar a área da interface. No caso da bolha, o gás assume a forma esférica que é a forma que possui a menor superfície para um dado volume, como é ilustrado pela Figura 1.2.

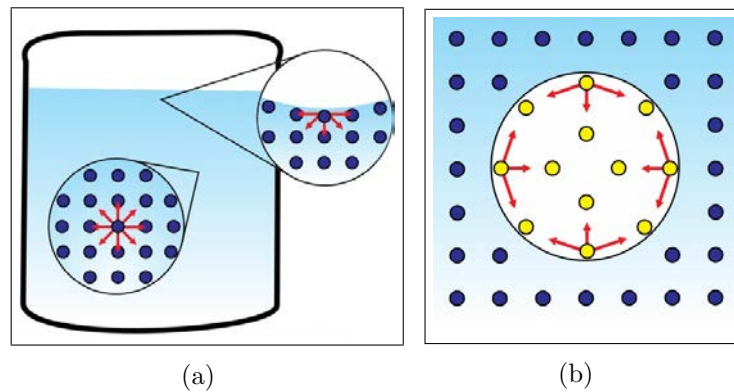


Figura 1.2: Interação entre as moléculas em uma interface. Em (a) é ilustrado a diferença da interação no interior do líquido e na superfície, mostrando a deformação da superfície pela tensão interfacial. Em (b) temos uma bolha de ar (círculos amarelos) em um meio líquido (círculos azuis). Para minimizar a energia da interface a bolha tende a assumir o formato esférico.

Em uma bolha como na Figura 1.2b há três forças atuando: uma devido a pressão exercida sobre ela pelo líquido que a envolve P_o , outra devido a pressão interna do gás que a constitui P_i e uma devido a tensão interfacial σ . Para que a bolha seja estável, é necessário que a soma vetorial dessas formas seja zero. Ou seja a tensão interfacial equilibra a diferença das pressões internas e externas da bolha.

Da equação (1.1), temos que o trabalho necessário para expandir a bolha será $dW = \sigma dA$, portanto: $dW = \sigma d(4\pi r^2) \Rightarrow dW = (8\pi\sigma r)dr$. Mas $dW = Fdr$, assim temos que a força devido a tensão interfacial será $F = 8\pi\sigma r$. Assim, temos que para a bolha permanecer em

equilíbrio devemos ter:

$$\Delta \vec{F} = 0 \quad \Rightarrow \quad \underbrace{P_o(4\pi r^2)}_{\text{Força devido a pressão externa}} + \underbrace{\sigma(8\pi r)}_{\text{Força devido a tensão interfacial}} = \underbrace{P_i(4\pi r^2)}_{\text{Força devido a pressão interna da bolha}}$$

Portanto temos:

$$(P_i - P_o)(4\pi r^2) = \sigma(8\pi r)$$

Simplificando chegamos a:

$$P_i - P_o = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.2)$$

A equação (1.2) acima é conhecida como equação de Young-Laplace e nos permite entender como a pressão interna de uma bolha relaciona-se com a tensão interfacial. De modo que quando a tensão interfacial diminui a pressão interna também diminui. Portanto em superfícies que exibem tensão interfacial mais baixas a diferença entre a pressão interna e externa é menor. Isso faz com que bolhas com baixos valores para a tensão interfacial, do ponto de vista da pressão, sejam mais estáveis.

1.2.2 Espumas aquosas

O estudo da dinâmica entre bolhas está diretamente relacionado ao estudo de espumas, que são dispersões de bolhas de gás em um volume de líquido relativamente pequeno [7]. Essas espumas podem ser encontradas no cotidiano como espumas de sabão, espuma de barbear, na cerveja, dentre outros. Uma vez que suas propriedades variam com o tempo, espumas aquosas são tipicamente materiais fora do equilíbrio [8]. As espumas são classificadas de acordo com a umidade, isto é, a fração volumétrica da fase líquida. Assim, espumas com uma fração de líquido muito menor que a fração de gás são chamadas espumas secas, ao passo que é classificada como espuma molhada aquela que exibe uma fração volumétrica relativamente maior da fase líquida. A Figura 1.3 mostra imagens obtidas no Laboratório de Microfluídica de Fluidos Complexos da UFV para uma espuma mais seca e uma espuma mais molhada. As espumas foram geradas através da vigorosa agitação manual de uma solução de água deionizada e um surfactante. A espuma mais molhada foi obtida diluindo a espuma mais seca em água.

A evolução dessas espumas é estudada através da análise estatística dessas bolhas. Diversos estudos realizam essa análise estudando as distribuições para a topologia (no caso de espumas secas), tamanho e forma [9]. Para uma investigação experimental sobre os tamanhos e as distribuições de espumas secas e molhadas uma variedade de técnicas vem sendo desenvolvidas. Magrabi et al. [8], reportam o uso de sonda de condutividade, método baseado em fibra óptica

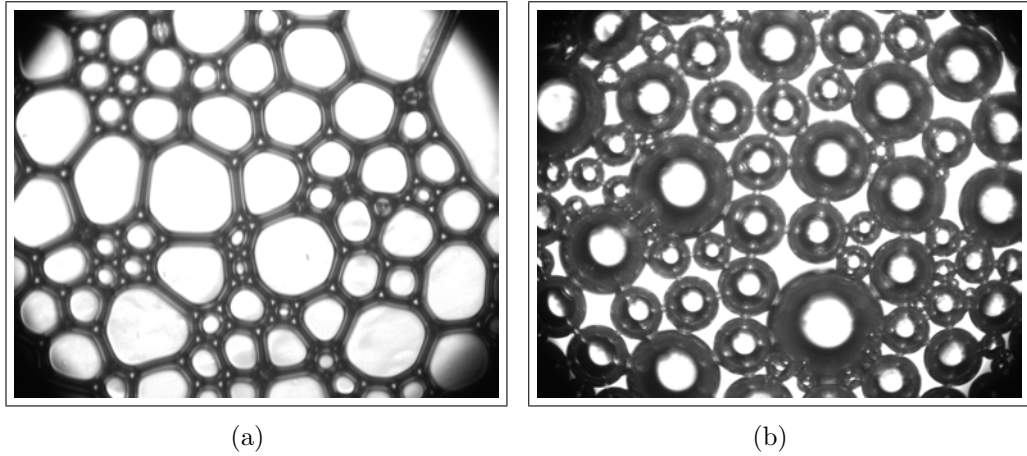


Figura 1.3: Espumas com diferentes fração de volume da fase líquida. Em (a) temos uma espuma mais seca e em (b) uma espuma mais molhada.

e métodos de análise fotográfica. Roth et al. [9] mencionam ainda que há estudos que utilizam técnicas de espalhamento de luz, ressonância magnética, tomografia óptica e de raios-X e também da observação da superfície das bolhas através do processamento de imagens. Os métodos que envolvem processamento de imagens, por serem menos invasivos que a introdução de sondas, tem a vantagem de não alterar as distribuições dos tamanhos das espumas [8, 7]. Considerando esse aspecto, e por ser mais fácil de ser trabalhado experimentalmente, em nossos estudos utilizaremos desse recurso do processamento de imagens obtidas através de um microscópio óptico.

1.3 Mecanismos envolvidos na evolução de espumas

Por formarem um sistema de fora do equilíbrio, as propriedades das espumas, como o número de bolhas, número médio de lados em cada bolha (no caso de espumas mais secas), raio médio, fração volumétrica, dentre outros, mudam constantemente no tempo. Uma série de mecanismos estão envolvidos nessa dinâmica. Na literatura é levado em conta três principais mecanismos: a coalescência de bolhas adjacentes através da ruptura da película que envolve as bolhas, a drenagem do líquido que separa as bolhas, e o mecanismo de Ostwald, através da transferência de material entre bolhas menores para bolhas maiores [8]. A seguir descreveremos com um pouco mais de detalhes cada um desses processos.

1.3.1 Coalescência

Quando uma bolha se move em direção a outra e há uma colisão entre elas, a molécula de gás que está na superfície de uma bolha passa a interagir com a molécula da outra bolha. Assim, a película formada pela ação da tensão interfacial começa a se estreitar e quando atinge uma espessura crítica a película é rompida e as bolhas passam a compartilhar a mesma superfície [10]. O sistema tende a minimizar a área superficial e então a nova bolha torna-se esférica novamente, como mostra a Figura 1.4.

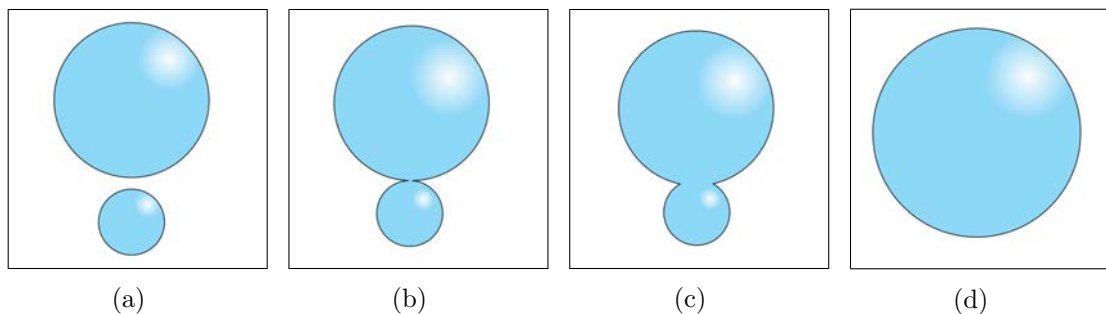


Figura 1.4: Ilustração do processo de coalescência. Em (a) uma bolha vai em direção a outra. Em (b), ao colidirem a película entre as bolhas começa a se estreitar devido a interação entre as moléculas de gás das bolhas. Em (c) as bolhas compartilham da mesma área superficial, porém estão em uma situação fora de equilíbrio, afinal devido a tensão interfacial elas tendem a assumir a forma esférica, como em (d).

A coalescência é um fenômeno que pode ocorrer simultaneamente entre diversas bolhas. Assim, durante o processo de evolução da espuma, tanto o número total de bolhas quanto o tamanho médio das bolhas é fortemente influenciado por esse fenômeno. Para dar uma estabilidade maior à dispersão de bolhas, muitas vezes é adicionado um surfactante à solução. Surfactante é o nome dado a moléculas de caráter anfifílico que atuam diminuindo a tensão interfacial, proporcionando uma maior estabilidade para as bolhas.

1.3.2 Drenagem

Uma espuma contida em um recipiente sofre a ação da gravidade, de modo que o líquido que envolve as bolhas está sujeito a uma drenagem gravitacional. Quando isso ocorre, a película entre as bolhas se estreita e as bolhas ficam mais instáveis. Esse aspecto pode não ser relevante para espumas muito secas. Nesses casos a espessura da película não varia consideravelmente, pois espumas muito secas exibem pouca ou nenhuma drenagem [8]. Para espumas mais molhadas, a drenagem e o consequente estreitamento da película, promovem uma instabilidade da espuma, além de fazer com que a umidade da espuma não seja homogênea ao longo do recipiente. Ou seja, haverá regiões onde ela será mais seca e regiões onde a espuma é mais molhada. A Figura 1.5 abaixo mostra o efeito da drenagem em uma espuma contida em um recipiente. É possível perceber que na parte inferior as bolhas estão envoltas por uma quantidade de líquido maior que as bolhas superiores. Além disso podemos perceber a diferença na espessura da película e ainda, que devido ao estreitamento dessa película, as bolhas na parte superior aumentam de tamanho e ficam tão próximas umas das outras que assumem um formato não-esférico, diferentemente das bolhas que estão mais no fundo do recipiente.

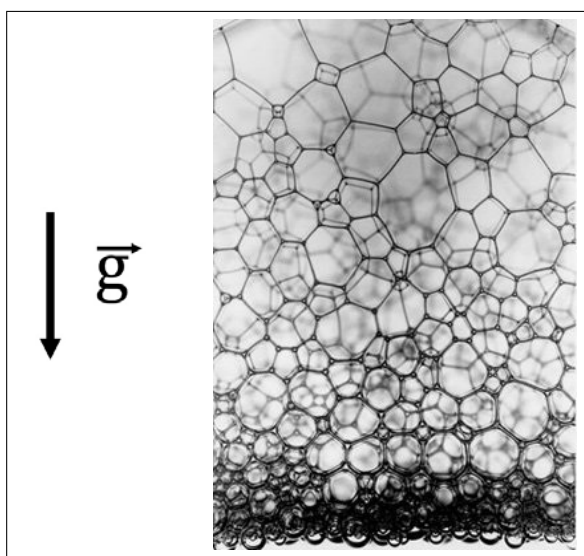


Figura 1.5: Drenagem em espuma molhada contida em um recipiente. Podemos notar a diferença entre a parte superior e inferior do recipiente. Acima a espuma está mais seca e abaixo mais molhada, devido a drenagem (figura extraída da referência [11]).

Mencionamos que a drenagem, se ela ocorrer, não afeta consideravelmente espumas muito secas. Mas vale ressaltar ainda que um sistema constituído de bolhas dispersas em líquido, de modo que a fração de líquido é muito maior que a fração de gás, também pode exibir pouca ou nenhuma drenagem. De modo que, para esses casos, podemos desconsiderar o efeito desse mecanismo.

1.3.3 O mecanismo de Ostwald

Quando temos uma mistura entre dois componentes que não sejam totalmente miscíveis entre si, há a formação de partículas esféricas do componente de minoritário dessa mistura [12]. No caso de gás dissolvido em um líquido temos a formação de bolhas. O mecanismo de Ostwald consiste na transferência de gás das bolhas menores para bolhas maiores por difusão do gás no meio líquido [12]. Essa transferência de gás ocorre devido à diferença de pressão entre as bolhas e se dá molécula por molécula, ainda que essas bolhas não estejam em contato umas com as outras. Como explicado na seção 1.2.1, a pressão interna de uma bolha depende do raio, portanto bolhas de tamanhos diferentes possuem diferentes pressões internas. Essa diferença de pressão entre as bolhas promove a transferência de gás entre elas [13]. Esse fenômeno, por consequência, leva à redução do raio das bolhas menores em detrimento do aumento das bolhas maiores de forma que, com o tempo, em um sistema com muitas bolhas, há o desaparecimento das bolhas menores e o aumento do tamanho das bolhas maiores. A Figura 1.6 ilustra o mecanismo de Ostwald em duas dimensões para duas bolhas de tamanhos diferentes, indicando a diferença de pressão entre as duas bolhas e a transferência de gás de uma para outra no sentido da seta.

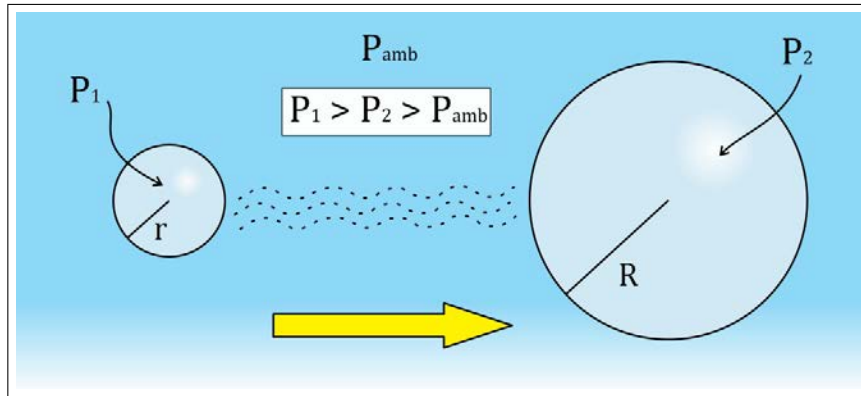


Figura 1.6: Representação bidimensional para o mecanismo de Ostwald atuando em duas bolhas de tamanhos diferentes. O gás flui no sentido da seta, indo da bolha menor para a bolha maior.

Como vimos anteriormente, a pressão interna de cada bolha depende da tensão interfacial com o meio em que elas estão e da pressão externa. Utilizando a equação (1.2) podemos expressar as pressões internas de cada bolha do exemplo acima [13]:

$$P_1 = \frac{2\sigma}{r} + P_{\text{amb}} \quad (1.3)$$

$$P_2 = \frac{2\sigma}{R} + P_{\text{amb}} \quad (1.4)$$

onde P_1 e P_2 são as pressões no interior das bolhas 1 e 2 respectivamente, P_{amb} é a pressão ambiente, isto é, a pressão do fluido e σ é tensão interfacial entre a bolha e o fluido. Note que,

como $r < R$, temos que $P_2 < P_1$. Essa diferença de pressão entre as bolhas 1 e 2 promove a transferência de gás da bolha 1 para a bolha 2. Em função disso, o raio R da bolha 2 aumenta a medida que o raio r da bolha 1 diminui.

A Figura 1.7 ilustra a evolução temporal de um sistema bidimensional sob a ação do amadurecimento de Ostwald. Na Figura temos a evolução de bolhas de posições fixas evoluindo de (a) para (d). Podemos perceber que, conforme passa o tempo, o número de bolhas diminui, ao passo que o raio médio das bolhas aumenta de modo que a quantidade total de gás permanece constante com o tempo, considerando que a solubilidade do gás não sofra mudanças significativas.

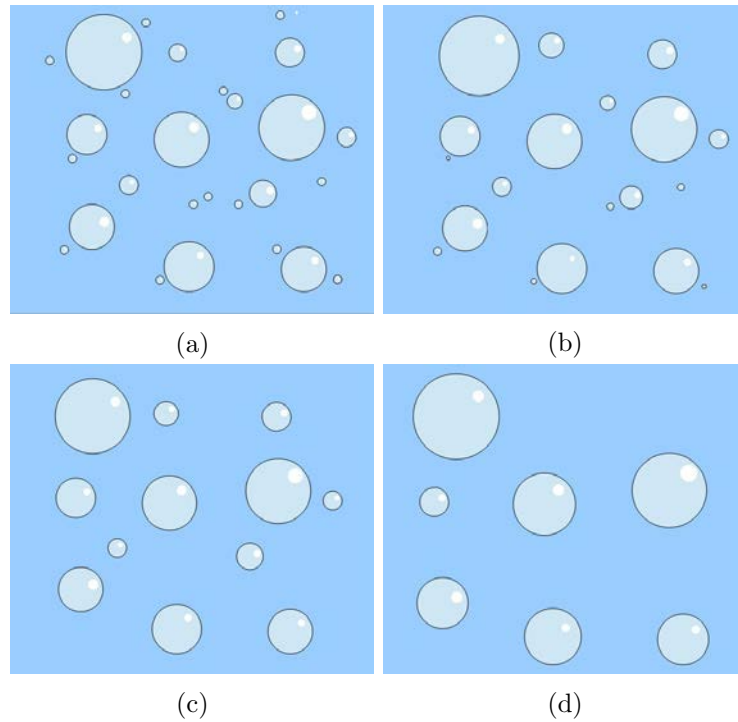


Figura 1.7: Evolução temporal dos tamanhos das bolhas devido ao mecanismo de Ostwald. O sistema evolui de (a) para (d). O número total de bolhas cai, ao passo que o raio médio das bolhas aumenta, mas a quantidade total de gás é constante.

A teoria clássica que descreve a evolução temporal dos tamanhos das bolhas devido ao mecanismo de Ostwald é atribuída a Lifshitz, Slyozov e Wagner[14] e, por isso, é conhecida como teoria LSW. Para uma solução supersaturada onde a fração de volume do soluto tende a zero ($\phi \rightarrow 0$), considerando C_∞ como a concentração da solução saturada, $\alpha = (2\sigma/K_B T)V_m C_\infty$, onde V_m é o volume molar do soluto e σ é a tensão interfacial, a teoria LSW chegou a uma lei de crescimento de uma bolha nesse limite:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right), \quad (1.5)$$

com $\Delta = C - C_\infty$, sendo o grau de supersaturação da solução. D é o coeficiente de difusão, dado por $D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r}$, onde η é a viscosidade do fluido e r o raio da partícula em solução.

Baseando-se na teoria LSW e se valendo de recursos computacionais de simulação, Yao et al. (1992) [15] determinaram, como uma primeira aproximação, a equação para o crescimento assintótico ($\phi \rightarrow 0$) do raio médio $\bar{R}$ em função do tempo em um sistema tridimensional contendo muitas bolhas:

$$\bar{R}(t) = \left(\bar{R}^3(0) + Kt \right)^{1/3} \quad (1.6)$$

onde $\bar{R}$ é o raio médio, $\bar{R}(0)$ é o raio médio inicial, K está relacionado com a taxa de transferência de gás e t o tempo. Posteriormente, dando continuidade aos estudos, Yao et al. (1993) [12] novamente de forma aproximada, determinaram a equação para o número de bolhas em função do tempo $N(t)$ também para um sistema tridimensional:

$$N(t) = \frac{N(0)\bar{R}^3(0)}{\bar{R}^3(0) + Kt}, \quad (1.7)$$

em que $N(0)$ o número inicial de bolhas e $\bar{R}$ o raio médio.

O modelo teórico para a evolução de bolhas sob a atuação do mecanismo de Ostwald apresentado nessa sessão será adotado para comparar os resultados experimentais com o previsto pela teoria LSW.

Apesar de descrevermos os mecanismos que atuam na evolução das espumas separadamente, existe uma profunda ligação entre eles. A medida que uma espuma estacionária seca devido a drenagem, a espessura da película de cada bolha diminui aumentando a chance de ocorrer coalescência. Além disso, quando bolhas coalescem e formam uma bolha maior a pressão interna dessa bolha pode mudar a maneira como opera o mecanismo de Ostwald [13]. Como mencionado, uma espuma, ou mesmo uma dispersão de bolhas em líquido, constitui um sistema fora do equilíbrio. Os resultados teóricos apresentados para o mecanismo de Ostwald são uma aproximação, mas já contribuem para uma análise estatística de espumas e dispersões de bolhas.

1.4 Bolhas dispersas no sangue humano

O estudo do crescimento de bolhas e espumas leva em consideração diversos fenômenos como os descrito acima. A teoria LSW descreve o mecanismo de Ostwald para um fluido qualquer, mas em nossos propósitos desejamos estudar a atuação desse mecanismo em bolhas formadas no sangue. As teorias que descrevem a evolução de bolhas levam em conta apenas as propriedades mecânicas do sistema, entretanto bolhas formadas ou introduzidas em tecido orgânico também interagem com as células vivas [16]. O sangue humano é um fluido não-newtoniano [17] e existe uma profunda diferença na atuação dos mecanismos envolvidos na evolução de bolhas como a coalescência em fluidos newtonianos e não-newtonianos [18]. Além disso, o fluxo sanguíneo, suas velocidades e regimes turbulentos são fatores relevantes para a interação do sangue com o ar contido nas bolhas [2]. O tecido sanguíneo é composto basicamente por glóbulos vermelhos, glóbulos brancos, plasma e pode apresentar outros componentes como surfactantes [16] que interferem na interação entre as bolhas. Outros fatores complicadores estão ligados a interação do sangue com as bolhas, os danos no endotélio², problemas envolvendo micro-circulação, dentre outros [16]. Há ainda dificuldades experimentais para o estudo da evolução das bolhas no sangue, como a de encontrar um tecido suficientemente transparente para microscopia intravital das bolhas nos vasos sanguíneos e a dificuldade em se isolar um fenômeno específico para análise [16].

Considerando esses aspectos, em nossa pesquisa buscamos estudar bolhas em um fluido que possui algumas características próximas as do sangue. As propriedades do sangue humano, bem como os valores para os parâmetros que estamos interessados, podem variar devido a sua composição e a fatores externos. Propriedades internas como proporção de líquido e de lipídio, presença e concentração de surfactante, concentração de sal [2], assim como sua resposta a fatores mecânicos (como turbulência e taxa de cisalhamento) e a campos eletromagnéticos (campos externos) [17] podem ser citados como fatores que influenciam o valor desses parâmetros no sangue. Mesmo com essa possível variação podemos considerar uma faixa de valores para esses parâmetros [2]. A seguir, apresentaremos uma pequena descrição das propriedades e da faixas consideradas nesse trabalho.

Densidade

A densidade ρ de uma material homogêneo é definida como a razão entre a massa e o volume de um corpo. Medidas de densidade podem ser feitas determinando-se o massa de um dado

²Camada de células que envolvem os vasos sanguíneos.

volume de uma substância e dividindo os valores segundo a seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.8)$$

onde m é massa e V o volume. Como vimos, as propriedades do sangue podem variar com a sua composição, mas os valores para a densidade do sangue encontram-se dentro da seguinte faixa [2]:

$$1,00 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 1,15 \text{ g/cm}^3$$

Tensão Interfacial

Como apresentado na seção 1.2.1 vimos que a tensão interfacial, representado pela letra σ , é consequência da diferença na interação entre moléculas na região do interior da substância e a interação entre as moléculas na superfície. No sangue, seu valores dependem principalmente da concentração de surfactantes [16] e se o sangue e os tecidos são predominantemente compostos por água ou gordura (lipídio) [2]. Sua faixa típica de valores é:

$$15 \text{ mN/m} \leq \sigma \leq 80 \text{ mN/m}$$

Viscosidade

A viscosidade é uma medida de arraste de camadas adjacentes de um fluido. Forças de origem viscosa tende a se opor ao movimento de uma parte do fluido em relação a outra [19]. Um fluido viscoso tende a aderir-se a superfície em que se encontra em contato, assim um fluido viscoso não flui uniformemente sobre uma superfície. O sangue é um fluido viscoso e sua viscosidade também varia, dentre outros fatores (campo eletromagnético, temperatura [17]) de acordo com a predominância de água ou gordura na composição dos tecidos, dentro da seguinte faixa [2]:

$$1,00 \text{ mPa.s} \leq \eta \leq 4,00 \text{ mPa.s}$$

Em nosso trabalho consideraremos um fluido em repouso, portando, podemos ignorar a influência da viscosidade no fluxo do fluido. Quanto a difusão de gás no mecanismo de Ostwald, podemos ver pela equação (1.5):

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right),$$

que, sendo D inversamente proporcional a η , o aumento da viscosidade implicaria somente na redução da taxa com que o raio R da bolha iria variar.

1.5 O problema estudado

O modelo descrito pela teoria LSW discutido na seção 1.3.3 e representado pela Figura 1.6 permite entendermos como atua o mecanismo de Ostwald na interação entre duas bolhas com raios diferentes. Entretanto em uma situação real, como uma dispersão de bolhas em um dispositivo no laboratório ou no corpo de um mergulhador, existem muitas bolhas interagindo entre si e de diferentes raios. Em um sistema com muitas bolhas, como o representado pela Figura 1.8, a dinâmica se torna mais complexa.

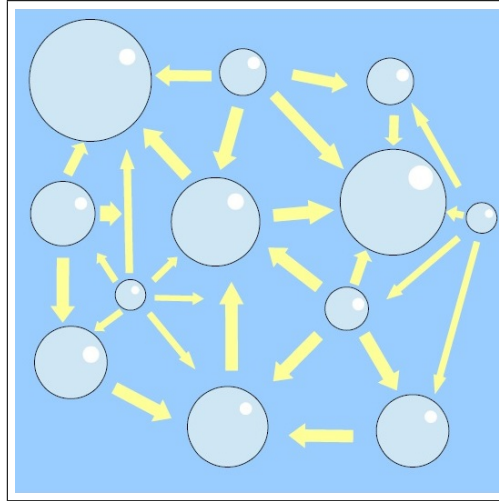


Figura 1.8: O mecanismo de Ostwald em um sistema com muitas bolhas. As setas em amarelo indicam o fluxo de gás. Apesar de não estar indicado na Figura, todas as bolhas interagem entre si, “doando” gás para bolhas maiores e “recebendo” gás das bolhas menores.

Na Figura 1.8, as setas indicam o fluxo de gás das bolhas menores para as bolhas maiores. Apesar de não estar representado, todas as bolhas interagem entre si e, como pode-se perceber, devido a diferença de pressão entre elas, há algumas que ao mesmo tempo alimentam bolhas maiores como são alimentadas por bolhas menores. Se tratando de um problema de muitos corpos, a solução analítica para tal problema se torna impraticável, sendo necessário recorrer a uma descrição estatística e/ou computacional do problema. Nesses casos, determina-se o comportamento do raio médio $\bar{R}$ das bolhas no tempo, bem como o do número de bolhas N e a evolução temporal da função distribuição dos raios das bolhas $f(R, t)$.

Capítulo II

Objetivos

Considerando os aspectos apresentados, como uma forma de começar a avançar nos estudos da dinâmica de bolhas em tecido sanguíneo, o objetivo desse trabalho é apresentar as técnicas utilizadas para realizar experimentos da evolução de bolhas de gás em um fluido simples em repouso, ou seja, sem haver um fluxo macroscópico, e que possua algumas das propriedades do sangue humano. Os parâmetros consideradas são a densidade ρ , a tensão interfacial σ e viscosidade η . As bolhas foram produzidas por agitação mecânica controlada desse mesmo fluido. Além disso pretendemos apresentar os resultados a evolução temporal do número de bolhas N , do raio médio $\bar{R}$, e das distribuições dos tamanhos $f(R, t)$ e comparar esses resultados com o previsto teoricamente pela teoria LSW [14, 12]. Para isso, após reproduzir experimentalmente de forma precisa o fenômeno, realizamos uma análise estatística e gráfica dos nossos resultados com o objetivo contribuir para o estudo de formação e crescimento de bolha de gás em tecidos humanos, como por exemplo o sangue.

Capítulo III

Materiais e métodos

Para estudar experimentalmente a evolução de espumas é necessário um cuidado na preparação da amostra e na utilização dos equipamentos. Para efetuarmos nossos estudos a respeito do mecanismo de Ostwald na evolução de bolhas de gás em um fluido com parâmetros aproximados aos do sangue humano, utilizamos os materiais e equipamentos disponibilizados pelo Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos do Departamento de Física da UFV. Dentre eles, incluem-se produtos químicos para preparação da amostra, béqueres, pipetas, lâminas para microscopia, tubos capilares, seringas, equipamento para espalhamento dinâmico de luz (DLS), mixer-misturador, microscópio com câmera acoplada e computadores com programas para o processamento de imagens.

3.1 Preparação e caracterização da solução

A solução utilizada para produção de bolhas foi composta por 75%(V/V) de glicerina e 25%(V/V) de água deionizada. A escolha da glicerina na solução foi feita devido a sua alta viscosidade, que nos é conveniente, pois ela evita a movimentação das bolhas. Uma vez que as bolhas permanecem praticamente na mesma posição ao longo do experimento, o número de colisões entre elas é reduzido, minimizando portanto, a coalescência. Além disso, o processamento das imagens se torna mais preciso se as bolhas permanecem na mesma posição durante a captura das imagens. A seguir apresentaremos os valores encontrados para cada um dos parâmetros descritos anteriormente, a saber, a densidade ρ , a tensão interfacial σ e a viscosidade η .

Densidade

A densidade da solução foi encontrada medindo um dado volume de solução com uma micropipeta automática e pesando essa porção em balança analítica. Da equação (1.8) temos que

$m = \rho V$. Assim, medindo valores da massa para vários volumes, construímos a tabela 6.1 que se encontra no Apêndice, seção 6.1.

A partir dessa tabela construímos um gráfico, representado na Figura 3.1 abaixo, do qual fizemos o ajuste linear e obtivemos o valor $\rho = (1,17 \pm 0,01)\text{g/mL}$ para a densidade. Levando em conta a faixa considerada para a densidade do sangue $1,00 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 1,15 \text{ g/cm}^3$, temos que o valor obtido experimentalmente está aproximadamente dentro do pretendido.

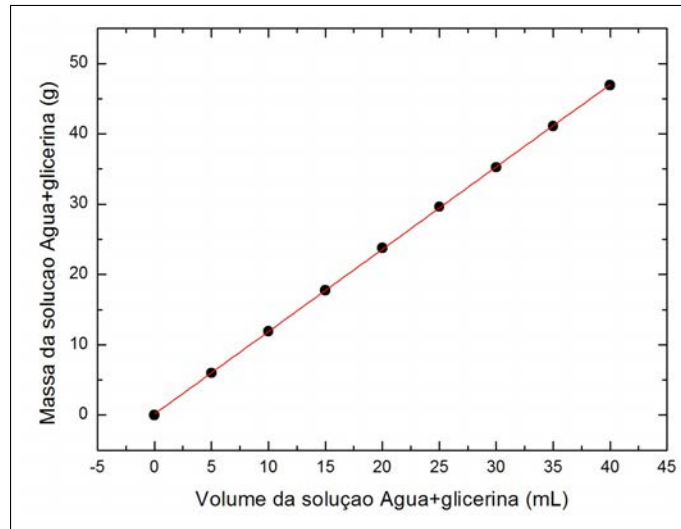


Figura 3.1: Relação massa $\times$ volume para a solução de 75% de glicerina em água. A linha reta representa o ajuste por uma relação linear.

Tensão interfacial

A tensão interfacial da solução foi calculada a partir da tabela de Tensão interfacial $\times$ Concentração apresentada no livro *Physical Properties of Glycerine and its Solutions* [20]. A tabela 6.2 que se encontra no Apêndice foi reproduzida da referência [20] para a tensão interfacial de soluções de glicerina convertendo as unidades. Os valores da tabela permitiu que construíssemos o gráfico apresentado na figura 3.2.

Fazendo os ajustes dos pontos como polinômios é possível extrapolar e encontrar o valor para a tensão interfacial para cada curva para a concentração de 75%. Assim, construímos o gráfico de Tensão interfacial $\times$ temperatura para a concentração de 75% de glicerina (V/V), apresentado na figura 3.3. Ajustando os pontos como um polinômio encontramos $\sigma = 65,35 \text{ mN/m}$ para a tensão interfacial a 25°C da solução. Levando em conta a faixa considerada para tensão interfacial do sangue $15 \text{ mN/m} \leq \sigma \leq 80 \text{ mN/m}$, temos que o valor encontrado está dentro do pretendido.

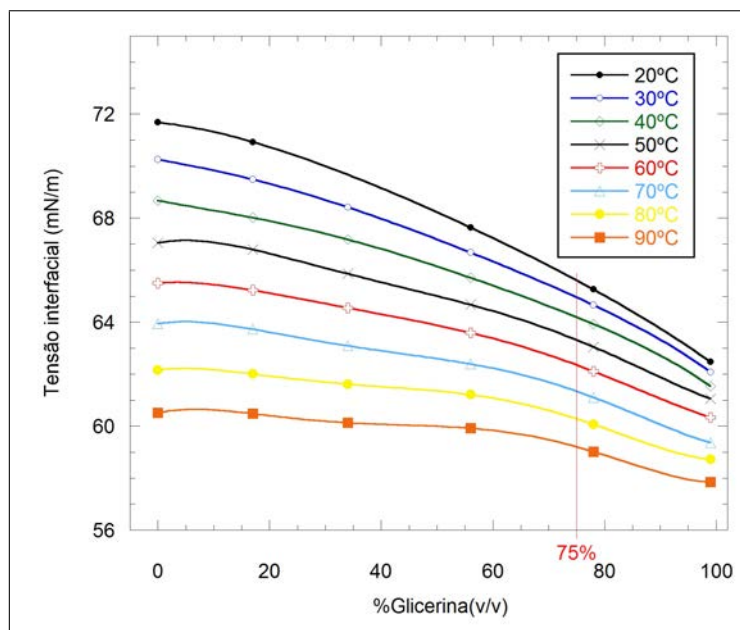


Figura 3.2: Tensão interfacial $\times$ concentração de glicerina para diversas temperaturas. O gráfico foi construído a partir da tabela 6.2 que encontra-se no apêndice.

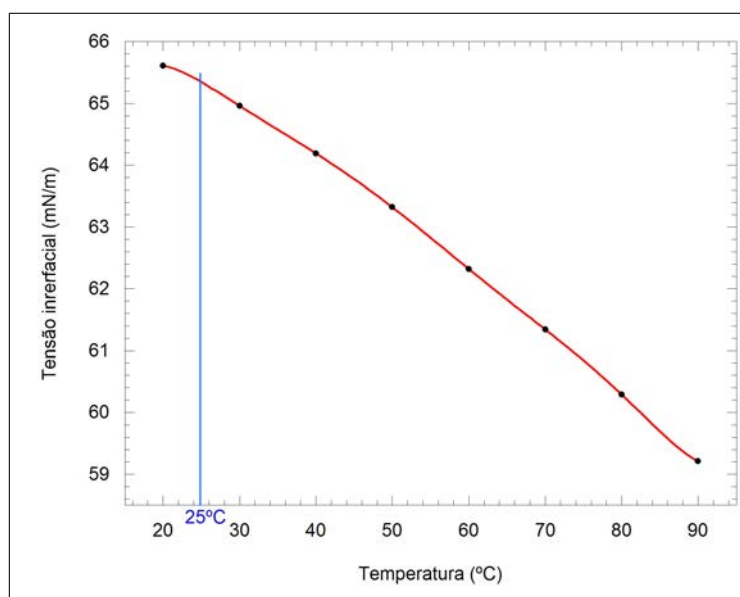


Figura 3.3: Tensão interfacial $\times$ Temperaturas para a concentração de 75%(V/V) de glicerina.

Viscosidade

O espalhamento dinâmico de luz, *Dynamic Light Scattering* (DSL) é uma técnica utilizada para medir tamanhos de partículas dispersas em uma solução. Uma vez conhecido o tamanho de uma dada partícula, essa técnica também pode ser usada para obter uma medida da viscosidade de uma dada amostra. O equipamento basicamente incide radiação monocromática (laser) na amostra e mede a intensidade da luz espalhada em diversos ângulos. A função correlação da

intensidade de luz espalhada e fornece, como parâmetro de ajuste, a grandeza Γ . A equação (3.1) da essa relação, sendo $I(\tau)$ a intensidade de luz espalhada em um tempo τ [21]:

$$g^{(2)}(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle = 1 + e^{-2\Gamma\tau}. \quad (3.1)$$

O parâmetro Γ relaciona-se com o coeficiente de difusão, D , das partículas em solução e com o módulo do vetor de espalhamento, q , pela equação (3.2):

$$\Gamma = Dq^2, \quad (3.2)$$

onde D é o coeficiente de difusão mencionado na subseção 1.3.3 dado por $D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R}$, sendo η a viscosidade do fluido e R o raio da partícula em solução. O valor de q relaciona-se com o ângulo θ em que foi medido o espalhamento da seguinte forma: $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$, sendo n o índice de refração da amostra e λ o comprimento de onda do laser utilizado no equipamento.

Para realizar a medida da viscosidade, dispersamos 10 μL de solução de nanoesferas de poliestireno em 10 mL da solução de glicerina. O raio foi determinado via espalhamento de luz realizando o mesmo experimento em água, ao invés da solução de glicerina e possui um valor de $R = 26,9$ nm. O comprimento de onda do laser usado é $\lambda = 632,8$ nm. O índice de refração da amostra foi medido usando um refratômetro Abbe e o valor encontrado foi de $n = 1,439$. Assim, medindo o valor de Γ para cada θ , conseguimos, através da equação (3.2), calcular os correspondentes valores de q^2 para cada θ e construir o gráfico de $\Gamma \times q^2$, representado na Figura 3.4, com o qual obtivemos, por meio do ajuste linear, o valor para o coeficiente de difusão D .

A partir do ajuste do gráfico da Figura 3.4, considerando os valores para os demais parâmetros chegamos a um valor de viscosidade $\eta = 40,43$ mPa.s. Como podemos perceber, esse encontra-se fora da faixa de viscosidade do sangue humano que consideramos nesse trabalho: $1,00 \leq \eta \leq 4,00$ (mPa.s). Entretanto, como discutido na seção 1.4, por trabalharmos com um fluido sem fluxo macroscópico, esse valor encontrado para a viscosidade implicará somente que a evolução das bolhas do experimento ocorrerá em um intervalo de tempo maior do que se as bolhas estivessem em um fluido com a viscosidade do sangue humano.

3.2 Produção de bolhas

Para produzir as bolhas de ar na solução preparada, inicialmente agitamos manualmente um tudo de ensaio contendo a solução. Esse processo permite produzir bolhas suficientes para análise do experimento. Entretanto devido a imprecisão do método, as condições iniciais eram

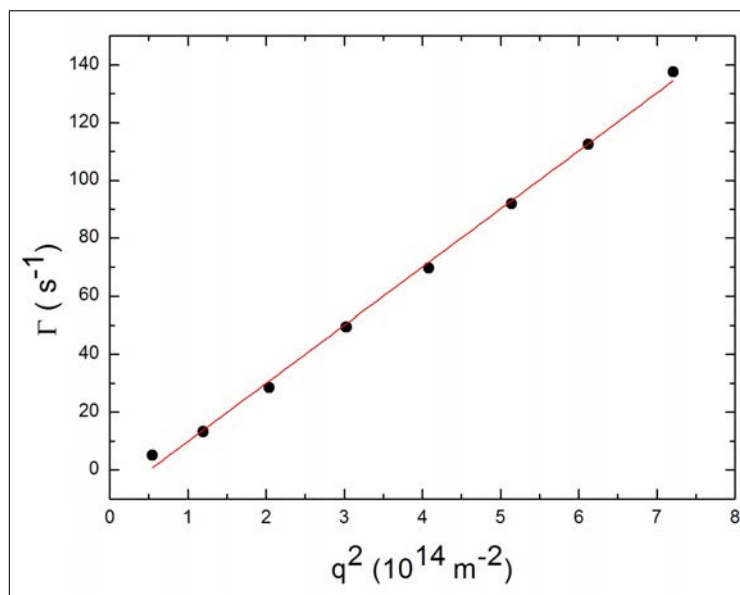


Figura 3.4: Gráfico de $\Gamma \times q^2$ do espalhamento de luz feito com esferas de poliestireno diluídas na amostra. A inclinação do gráfico é igual ao coeficiente de difusão e a linha em vermelho representa o ajuste pela equação 3.2.

difícilmente controláveis. Como uma forma de controlar melhor a produção de bolhas e melhorar a reprodutibilidade das condições iniciais, realizamos uma montagem onde as bolhas seriam produzidas agitando a solução com um mixer-misturador conforme a Figura 3.5.

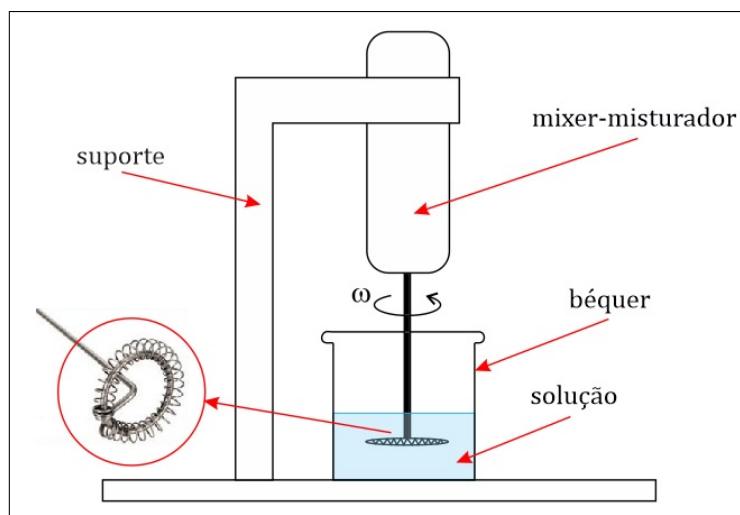


Figura 3.5: Montagem do dispositivo responsável pela produção das bolhas. A montagem consiste em um mixer-misturador fixo com um suporte a uma altura fixa do fundo de um béquer onde se coloca um dado volume de solução a ser agitado.

As amostras estudadas foram produzidas agitando 10 mL de solução¹ por 20 segundos. Assumindo que o motor girará com uma velocidade angular constante, temos que a cada produção, as condições iniciais estarão mais reprodutíveis do que agitando manualmente. A produção de

¹todas as amostras foram produzidas no mesmo béquer de plástico com a finalidade de tentar reproduzir as mesmas condições para todas as amostras.

bolhas por agitação é sensível as condições iniciais. Qualquer flutuação na vibração do mixer, nas condições de pressão e temperatura, na posição do béquer em relação ao mixer, por menor que seja, pode acarretar em alguma mudança no que diz respeito a configuração das bolhas na amostra. Entretanto, com essa montagem conseguimos reproduzir de forma razoável as condições iniciais da amostra.

3.3 Montagem e programação do experimento

Câmara de confinamento das bolhas

Para o estudo da evolução temporal das bolhas dispersas na solução, construímos uma câmara de confinamento para isolarmos as bolhas e analisar sua evolução através de um microscópio óptico. A câmara é feita com lâminas de vidro para microscopia, e possui duas aberturas que são conectadas por tubos de silicone permitindo a introdução ou remoção da solução por meio de seringas. A Figura 3.6 mostra o esquema da montagem da câmara e uma foto de uma câmara usada em nossos experimentos.

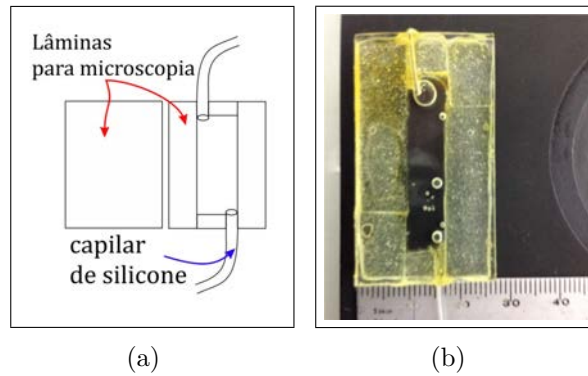


Figura 3.6: Câmara de confinamento construída a partir de lâminas para microscopia. Em (a) temos um esquema da montagem e em (b) uma foto de uma câmara usada nos experimentos. As dimensões externas da câmara são aproximadamente $26 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$ de área superior e cerca de 3 mm de altura. O espaço interno possui aproximadamente $8 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$ de área e cerca 1 mm de altura.

A câmara descrita era fixada no microscópio óptico e assim que as bolhas eram produzidas, utilizando a seringa que é conectada a um dos tubos capilares, preenchemos o dispositivo com a amostra de bolhas. Possuindo uma lente de $10\times$, o microscópio é ligado ao computador e as imagens das bolhas são capturadas para uma análise posterior. Um exemplo típico de uma imagem capturada seguindo esses procedimentos pode ser observado na Figura 3.7.

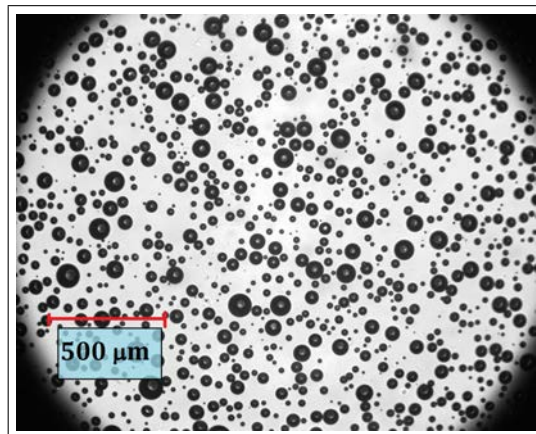


Figura 3.7: Imagem obtida com o método descrito. A imagem possui cerca $2,25 \text{ mm}$ de comprimento e $1,79 \text{ mm}$ de altura.

Mesa de deslocamento

O processo descrito permite o estudo da atuação do mecanismo de Ostwald na evolução de bolhas em uma dada região da câmara de confinamento. A lente do microscópio captura a imagem de uma região contendo um certo número de bolhas. Para melhorar a estatística de nossos estudos, utilizamos uma mesa de deslocamento que permite que várias regiões sejam monitoradas. A mesa de deslocamento é feita com um motor de passo acoplado a um parafuso de rosca infinita que, por sua vez, controlava a posição da câmara de confinamento. O conjunto foi fixado embaixo da lente do microscópio. A câmara de confinamento é fixada na mesa para que possa deslocar em baixo da lente, permitindo assim a captura de imagens de várias regiões da câmara.

Por meio de um circuito Arduino®, a mesa de deslocamento é conectada ao computador de modo que a movimentação da mesa pudesse ser controlada por programação. A programação foi feita de forma a sincronizar a captura das imagens com a movimentação da câmara em baixo da lente do microscópio. Assim, a mesa de deslocamento movimentava a câmara para uma nova posição após a imagem da região anterior ter sido registrada. Nos experimentos foram analisadas dez regiões diferentes da câmara. A área analisada tem 2,25 mm de comprimento e 1,79 mm de altura. O deslocamento é feito ao longo do comprimento (eixo x) e a programação funcionou da seguinte forma, conforme ilustrado na figura 3.8: Primeiro ocorre a captura da imagem da região de interesse. Assim que o programa percebe o registro da imagem no computador, é executado um deslocamento de 2,4 mm ao longo do comprimento. Dessa forma, no próximo passo, a região observada pelo microscópio está a 0,15 mm da região anterior. Assim que é registrada a nova imagem outro deslocamento de 2,4 mm é executado, e assim o processo é repetido até que se chegue na décima região. Na décima região a mesa de deslocamento está programada para deslocar 2,4 mm no sentido oposto, capturando uma imagem por região até chegar na posição correspondente à primeira região. Realizando esse procedimento, é possível monitorar as bolhas das dez regiões ao longo do tempo.

Captura de imagens

O microscópio utilizado é acoplado à uma câmera que é conectada ao computador. O programa de captura de imagens da câmera permite a produção de vídeos e a captura automatizada de imagens. Dessa forma foi possível programar a câmera para capturar uma foto a cada intervalo de tempo. Assim, programamos para que fosse capturada uma imagem a cada 15 segundos. Sincronizado com a mesa de deslocamento, isso significa que a cada 15 segundos será registrada a imagem de um região. Após 10 imagens, isto é, 150 segundos o ciclo se repete. Realizando esse

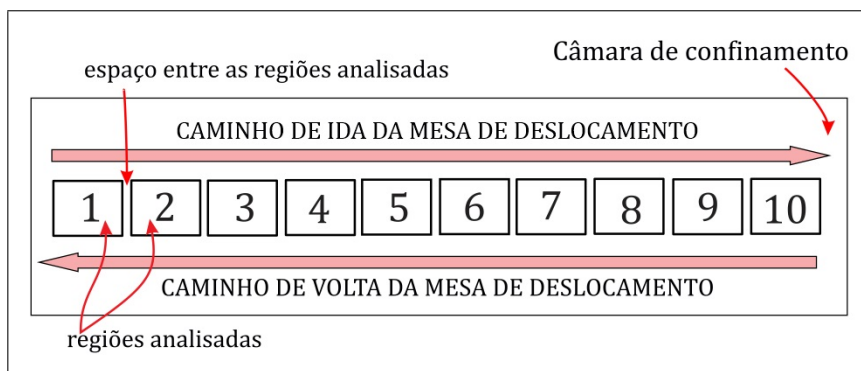


Figura 3.8: Esquema para o processo de captura de imagens. As regiões que serão analisadas (enumeradas de 1 a 10) ficam a 0,15 mm uma da outra na câmara de confinamento. Após capturar a imagem referente a região 1, o dispositivo é deslocado para o centro da região 2 para capturar essa imagem e assim sucessivamente seguindo o caminho identificado como caminho de ida. Ao chegar na região identificada como região 10, o dispositivo desloca-se até a região 9 executando o mesmo procedimento porém no caminho inverso. Ao retornar a posição 1 ele reinicia o procedimento.

procedimento, conseguimos monitorar cada região com um intervalo de tempo de 150 segundos. Programando a captura por muitas horas é possível acompanhar a evolução das bolhas a través das imagens capturadas.

Procedimento experimental

O procedimento seguido para a obtenção de dados possui basicamente três passos: produção das bolhas, injeção das bolhas na câmara de confinamento e deslocamento sistemático da câmara sincronizado com a captura das imagens. Colocamos 10 mL da solução devidamente preparada no béquer, agitamos como descrito acima por 20 segundos. Com uma seringa, injetamos todo esse volume na câmara de confinamento que já está fixa na mesa de deslocamento, que por sua vez está fixa no microscópio. Com a câmara de confinamento preenchida, fechamos as mangueira para impedir qualquer fluxo da solução para dentro ou para fora da câmara de confinamento. Após ter concluído esse processo, damos início a captura de imagens. Deixamos então, a câmara capturando imagens por cerca de 15 horas e ao final temos as imagens com as quais tiramos informação sobre a atuação do mecanismo de Ostwald no sistema. A Figura 3.9 contém um esquema com a sequência do procedimento experimental.



Figura 3.9: Esquema do procedimento experimental.

3.4 Processamento de imagens e obtenção de dados

As imagens obtidas são processadas por um programa apropriado. O programa usado nesse trabalho é um cujo domínio é público, chamado ImageJ. Esse programa permite extrair dados quantitativos como o número de bolhas, área bidimensional de bolha, posição, etc. Sabendo a taxa de captura da câmera do microscópio, é possível relacionar essas medidas com o tempo e com isso acompanhar quantitativamente a evolução temporal de cada uma dessas grandezas.

Como discutido na seção 1.5, todas as bolhas contidas na câmara de confinamento interagem entre si doando ou recebendo gás via mecanismo de Ostwald. Entretanto em nossa análise consideraremos somente as bolhas que estiverem completamente na região fotografada pelo microscópio. A princípio, as bolhas que serão descartadas na análise contribuem para o comportamento das bolhas dentro da região de interesse. É razoável considerar que desconsiderar tais bolhas não deve ter um efeito significativo na estatística de tamanhos das bolhas.

Para analisar as bolhas do dispositivo, realizamos o processamento das imagens em grupos de dez imagens referentes as dez regiões consideradas. Ainda que demore 150 segundos para capturar as imagens das dez regiões, em nosso estudo, consideraremos o grupo de dez imagens como sendo o mesmo instante de tempo que é o instante de tempo intermediário, entre a captura da primeira e da décima imagem. Agrupando então as dez imagens, o primeiro passo é transformar a imagem de tons de cinza para preto e branco (binário). Esse processo permite que o programa identifique melhor as partículas, ou no nosso caso, as bolhas. A Figura 3.11 mostra o resultado desse processo.

Na imagem, eventualmente, pode aparecer alguma sujeira que tenha ficado na câmara de confinamento durante sua confecção, alguma mancha ou algo do tipo. Para que apenas bolhas sejam analisadas, o programa permite a seleção dos objetos contidos na imagem pela circularidade, que é uma medida do quão próximo de uma esfera o objeto é de uma circunferência. A

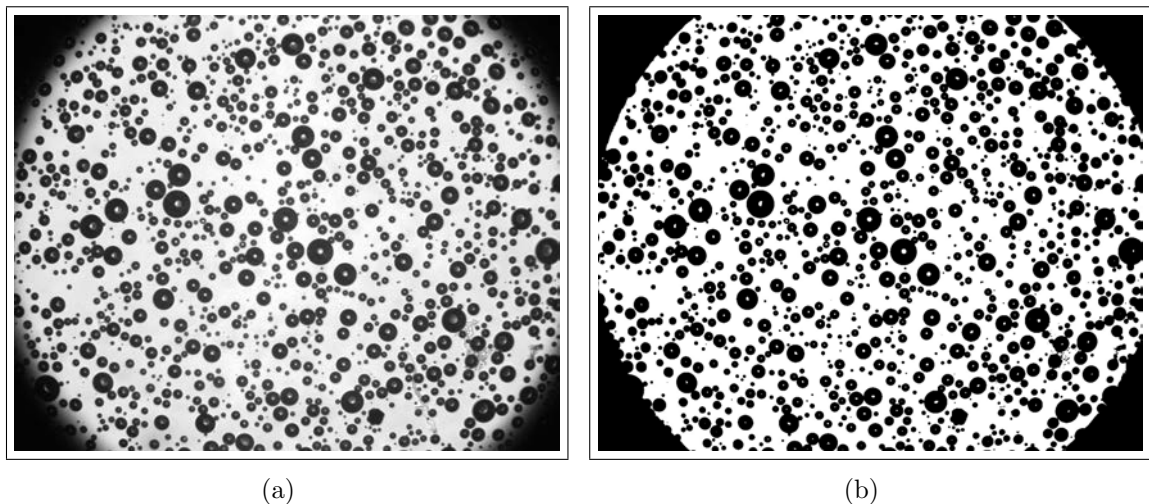


Figura 3.10: Processo de transformação da imagem em tons de cinza (a) para preto e branco binário (b). Realizado pelo ImageJ.

circularidade ($0 \leq C \leq 1$) é calculada da seguinte forma:

$$C = \frac{4\pi A}{P^2}, \quad (3.3)$$

onde A é área do objeto e P seu perímetro. O inconveniente dessa seleção é que bolhas que estiverem muito próximas entre si, podem ser consideradas pelo programa com um corpo só. Bolhas nessa configuração possuem baixa circularidade. Considerando que já estamos desprezando a contribuição das bolhas que não estão completamente na região de interesse, seria interessante que essas bolhas, ainda que próximas pudessem ser consideradas. Para contornar tal problema o ImageJ tem um recurso que permite separar objetos binários que estejam suficientemente próximos traçando uma linha branca na fronteira entre eles. Para isso, todos os buracos que foram produzidos na transformação da imagem devem ser preenchidos. Assim, o próximo passo depois de transformar a Figura é preencher os buracos e separar os objetos próximos. A Figura 3.11b apresenta o resultado desse procedimento.

O passo seguinte é analisar as bolhas. O programa analisa as imagens de acordo com o número de bolhas e os tamanhos. Ele enumera as bolhas presentes no grupo de dez imagens e gera uma tabela com a área (em *pixels*) de cada uma delas. Para garantir que somente bolhas serão analisadas pelo programa, selecionamos as bolhas que possuem circularidade dentro da faixa de $0,85 \leq C \leq 1,00$ e maiores que 10 *pixels*. Um exemplo das imagem como será analisada e da análise pode ser observado na Figura 3.12.

De posse dessas tabelas contendo o número de bolhas de cada grupo de dez imagens e a área de cada uma dessas bolhas é possível estudar as estatística dessas bolhas. Além disso, como as dez regiões são monitoradas por um longo intervalo de tempo é possível ainda estudar a evolução dessa estatística. Com isso, o que faremos é estudar como o número de bolhas N , o raio médio

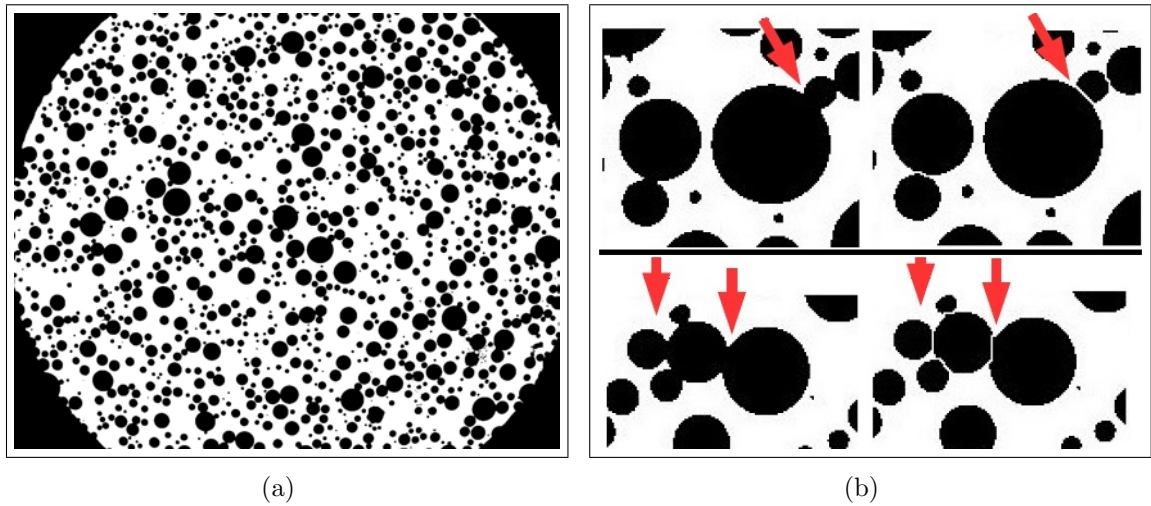


Figura 3.11: (a)Preenchimento dos buracos produzidos no processo de transformação em binário. (b) Separação das bolhas próximas com uma linha branca. A esquerda temos a imagem com os buracos preenchidos e a direita a separação. Os processos foram realizados pelo ImageJ.

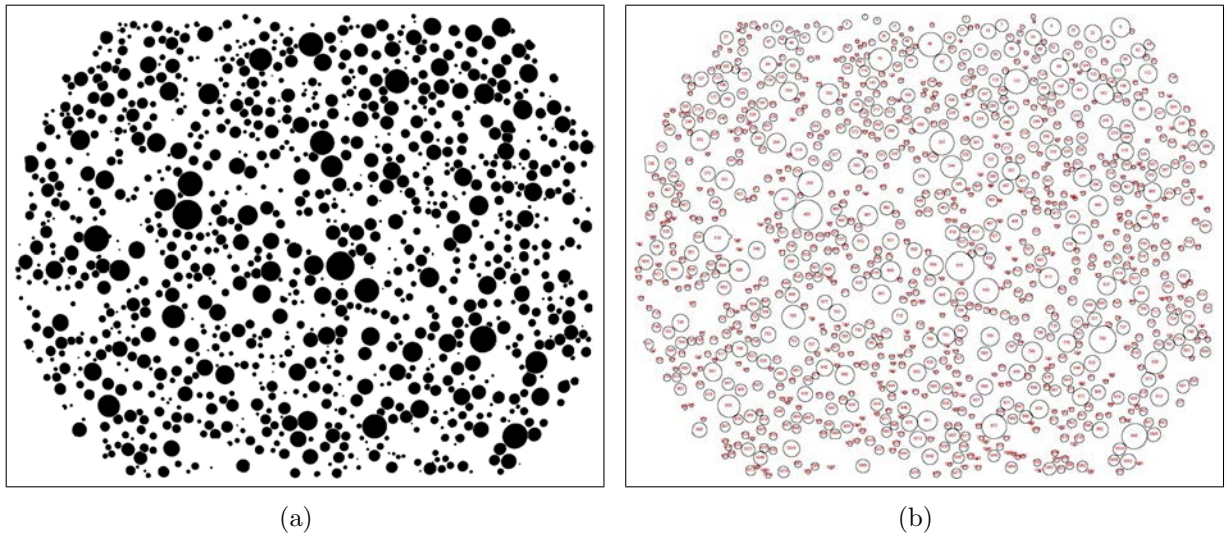


Figura 3.12: (a) Imagem resultante do processo de seleção entre tamanho e circularidade.(b) Enumeração das bolhas após o processamento.

$\bar{R}$ e distribuição dos tamanhos $f(R)$, evoluem com o tempo.

3.5 Reprodutibilidade do método

As amostras produzidas e analisadas de acordo com os procedimentos descritos, possuem uma características muito próximas entre si. Dessa forma, podemos dizer que o método resulta em uma boa reprodutibilidade. A Figura 3.13 mostra as distribuições médias normalizadas dos tamanhos das bolhas para cada uma das quatro amostras produzidas agitando 10 mL de solução por 20 segundos e a Figura 3.14 apresenta uma distribuição média.

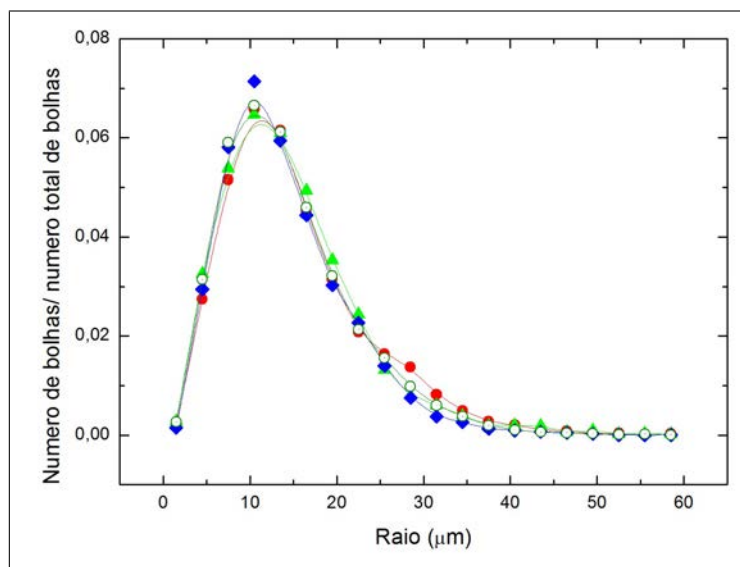


Figura 3.13: Distribuições normalizadas dos tamanhos das bolhas.

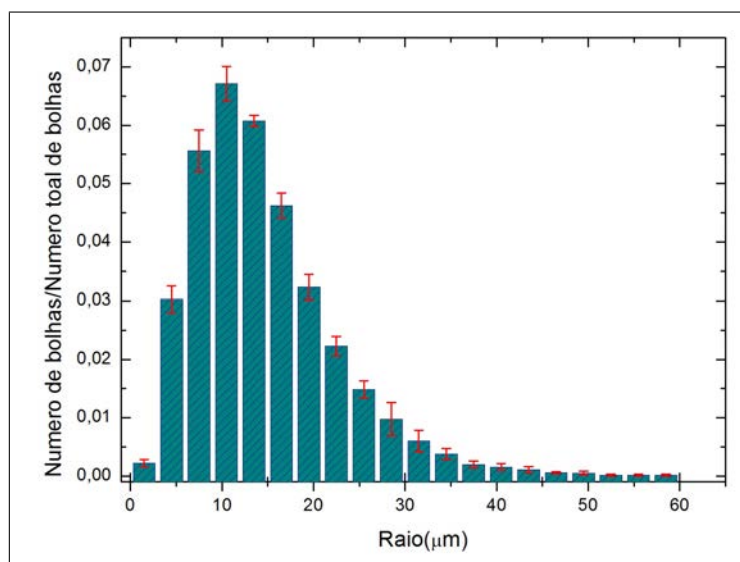


Figura 3.14: Distribuição média dos tamanhos das bolhas. Foram analisadas quatro distribuições e feito uma média sobre o número de bolhas para cada classe de raio. As barras de erro fornecem informação sobre o valor máximo e o valor mínimo do número de bolhas em cada classe.

A tabela seguinte possui mais informações sobre a reprodutibilidade do método:

Estatística das condições iniciais				
Amostra	1	2	3	4
Raio médio ($\bar{R}$)(μm)	$15,2 \pm 0,7$	$14,9 \pm 0,7$	14 ± 1	14 ± 1
Desvio padrão Raio (μm)	8,35	8,67	7,18	7,79

Tabela 3.1: Estatística das amostras produzidas sob as mesmas condições iniciais.

Como podemos ver pela tabela 3.3, as amostras produzidas com o método mencionado tem aproximadamente as mesmas características. Os raios médios das amostras 1, 2, 3 e 4 possui valor médio $(14,7 \pm 0,6)\mu m$. Olhando para o desvio padrão vemos que o tamanho das bolhas nas flutuam em torno da média aproximadamente da mesma forma em todas as amostras. As informações dessa tabela podem ser observadas graficamente através do gráfico da figura 3.15.

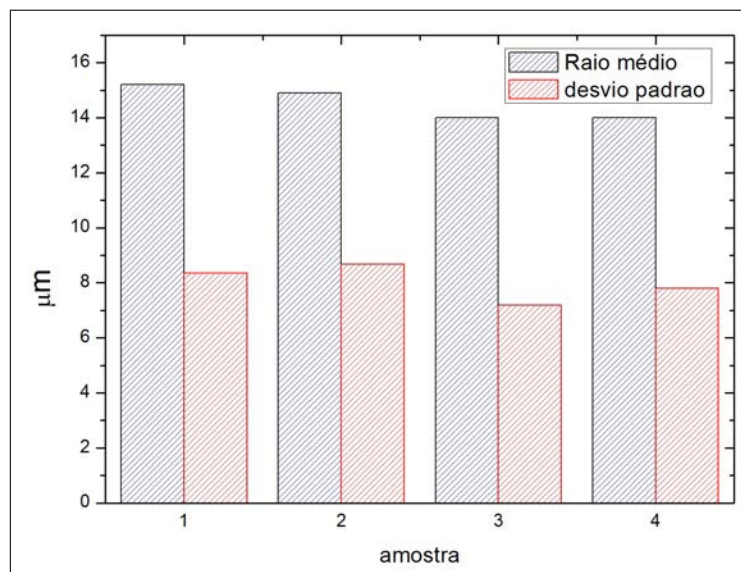


Figura 3.15: Raio médio e desvio padrão inicial para quatro amostras distintas do experimento. Os resultados foram obtidos de acordo com o procedimento descrito.

Capítulo IV

Resultados e discussão

Com o método descrito na seção 3.2, realizamos duas repetições do mesmo experimento. Agitando 10mL da solução descrita por 20 segundos, produzimos bolhas que foram introduzidas na câmara de confinamento de modo que o microscópio registrasse uma imagem a cada 15 segundos durante o período de 15 horas para o primeiro experimento e 14 horas para o segundo. A mesa de deslocamento permitiu que fossem fotografadas dez regiões diferentes da câmara e assim, realizando a análise dessas imagens obtivemos resultados que nos permitem entender de forma qualitativa e quantitativa a estatística das bolhas que evoluem sob a atuação do mecanismo de Ostwald. A seguir, discutiremos esses resultados em termos de gráficos para a evolução temporal das distribuições de tamanhos $f(R, t)$, do raio médio $\bar{R}(t)$, do número de bolhas $N(t)$ e da fração de volume de gás contido nas bolhas $\phi(t)$.

4.1 Raio médio e número de bolhas

Raio médio

Como discutido na seção 1.3, o mecanismo de Ostwald é caracterizado pelo crescimento do raio médio $\bar{R}$ e pelo decaimento do número de bolhas N no tempo. Yao et al. (1992,1993) [15, 12] obtiveram teoricamente uma expressão para a evolução do raio médio no tempo para o caso onde a fração de volume tende a zero ($\phi \rightarrow 0$). Nesse caso, a teoria prevê uma lei de crescimento do tipo $t^{1/3}$, de acordo com a lei descrita na equação (1.6), $\bar{R}(t) = \left(\bar{R}^3(0) + Kt\right)^{1/3}$. Posteriormente, estudando espumas secas de sabão, Magrabi et al. (1999) [8] encontram uma lei de crescimento para o raio da bolha do tipo $t^{0,5}$ durante a fase em que o mecanismo predominante de evolução dos tamanhos é o mecanismo de Ostwald. Nesse trabalho, encontramos um resultado que diverge do previsto teoricamente. Realizamos um ajuste experimental de nossos dados com uma lei de crescimento do tipo da equação (1.6), especificamente como na equação (4.1). Obtivemos uma lei de crescimento para o raio que vai aproximadamente com $t^{0,2}$.

$$\bar{R}(t) = \left(\bar{R}^{\frac{1}{\chi}}(0) + Kt \right)^{\chi}. \quad (4.1)$$

As Figuras 4.1a e 4.1c abaixo mostram o comportamento do raio médio em função do tempo para os dois experimentos analisados. O ajuste feito nas figuras da esquerda ((a) e (c)) está de acordo com a equação (1.6). O ajuste de feito de acordo com a equação (4.1) (figuras (b) e (d) à direita) é coerente com o comportamento dos pontos e com isso obtivemos $\chi = 0,175 \pm 0,006$ para um experimento e $\chi = 0,198 \pm 0,001$ para o outro.

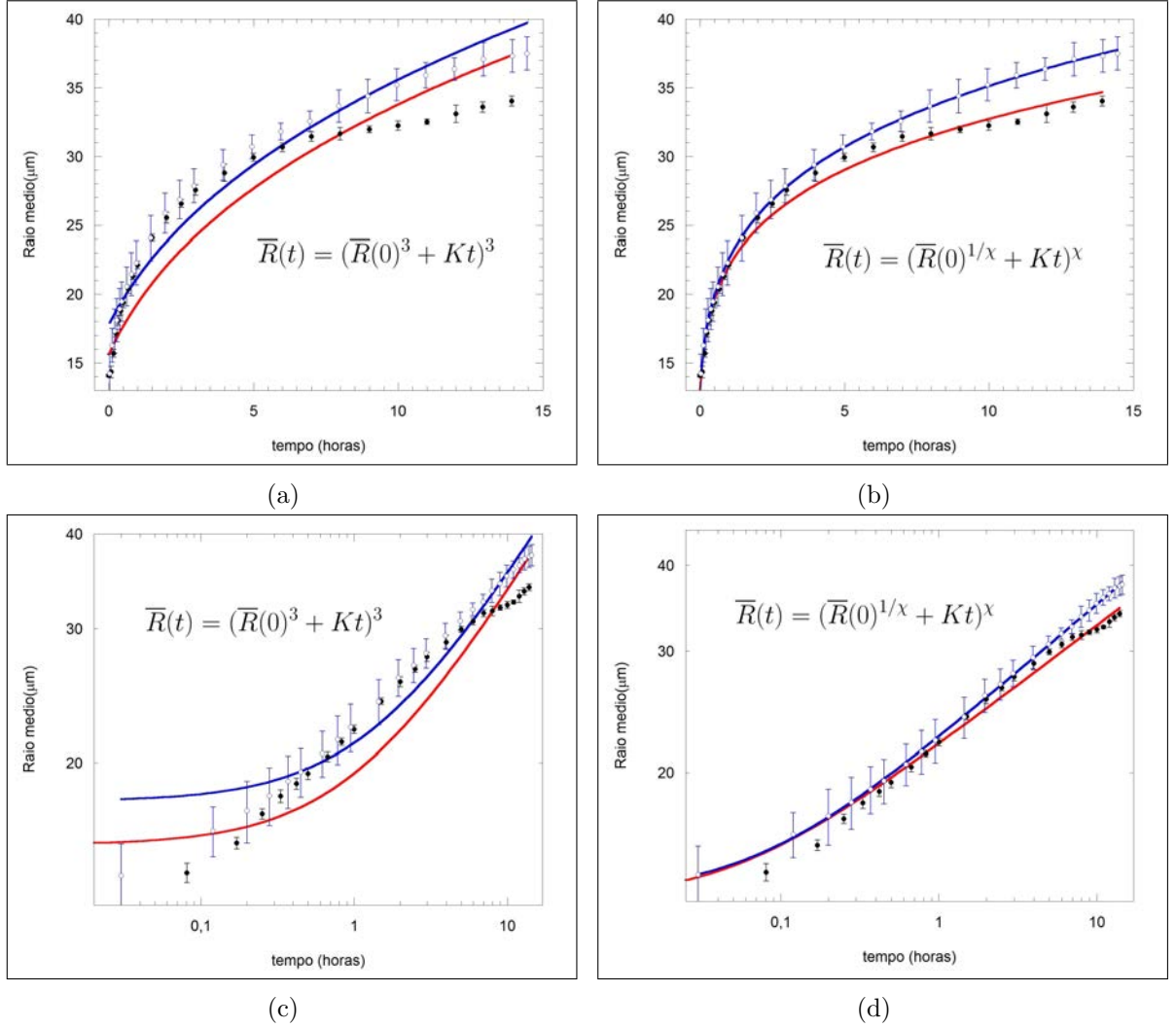


Figura 4.1: Raio médio em função do tempo $\bar{R}(t)$ para os dois experimentos. Os pontos pretos e azuis correspondem aos pontos experimentais. O raio médio foi calculado realizando uma média sobre as dez regiões da câmara de confinamento. As figuras (a) e (c) representam o comportamento previsto teoricamente (crescimento com $t^{1/3}$) [12]). As figuras (b) e (d) correspondem ao ajuste experimental onde $\chi = 0,175 \pm 0,006$ para os pontos em preto (ajuste vermelho) e $\chi = 0,198 \pm 0,001$ em para os pontos em azul (ajuste azul). A figuras (a) e (b) estão na escala linear e as figuras (c) e (d) estão na escala log-log. corresponde aos gráficos de (a) e (c) em escala log-log, respectivamente.

Esse resultado mostra que, como esperado para o mecanismo de Ostwald, o raio médio cresce com o tempo. Conjectura-se que a diferença com o modelo teórico está relacionado ao fato do

experimento não corresponder as condições ideais da fração de volume ϕ tender a zero e ao fato do ar ser um fluido compressível sendo que a teoria LSW não leva isso em conta [14]. Como discutimos na seção 1.3, o ar contido em uma bolha pequena está sob uma pressão maior do que em uma bolha maior. Assim, sendo o ar um fluido compressível, está mais denso em bolhas menores e menos em bolhas maiores. Dessa forma, as bolhas menores que desaparecem, ao alimentarem as bolhas maiores, acrescentam ao seu volume, um volume maior do que possuíam. De modo que o raio médio, diretamente relacionado ao volume médio, crescerá mais rápido do que no caso em que o componente das bolhas é incompressível. Além disso, considerar que a fração de volume das bolhas tende a zero, quer dizer que as bolhas estão infinitamente separadas uma da outra. Isso implica que a concentração de gás no fluido é homogênea. O experimento não apresenta tais condições. Considerando bolhas próximas, a concentração de gás no líquido varia no espaço de acordo com a posição das bolhas e essa. Outro fator que pode contribuir para esse comportamento é a fração de volume ϕ das bolhas em relação a fase líquida da amostra. Ao passo que a teoria prevê o crescimento do tipo $t^{1/3}$ quando $\phi \rightarrow 0$, nosso experimento possui ϕ no intervalo $0,08 \leq \phi \leq 0,11$. Além disso, como será discutido na seção 4.3 o fato do ar ser compressível, faz com que a fração de volume ϕ não seja constante no tempo e isso influencia na maneira como $\bar{R}$ evolui no tempo [12]. O ajuste feito por nós através da equação (4.1) nos fornece dados para construir a seguinte tabela:

Experimento	$\bar{R}(0)(\mu\text{m})$	$K(10^6 \mu\text{m}^3/\text{h})$	χ
a	$13,0 \pm 0,7$	$44,6 \pm 29,7$	$0,175 \pm 0,006$
b	$13,5 \pm 0,1$	$6,01 \pm 0,71$	$0,198 \pm 0,001$

Tabela 4.1: Valores experimentais encontrados para os parâmetros que descrevem a evolução do raio médio no tempo. Os experimentos a e b referem-se os pontos experimentais em preto e em azul na Figura 4.1, respectivamente.

Número de bolhas

Como mencionado, o método de processamento de imagens permite acompanhar de forma precisa o número de bolhas nas regiões consideradas. Além disso, o número de bolhas N também é uma quantidade importante para o estudo do mecanismo de Ostwald [12]. Para o número de bolhas no tempo, a teoria prevê um decaimento no tempo com t^{-1} de acordo com a equação (1.7): $N(t) = \frac{N(0)\bar{R}^3(0)}{\bar{R}^3(0) + Kt}$. Estudos experimentais recentes relacionados ao mecanismo de Ostwald não contemplam a relação entre esse mecanismo e o número de bolhas (ou partículas) do sistema. Seja no estudo de espumas mais secas [8, 9] ou em pesquisas relacionadas a atuação desse mecanismo em solução de partículas sólidas [22]. Assim como para o raio médio, o resultado encontrado nesse trabalho diverge do previsto pelos modelos teóricos. Enquanto a teoria prevê um decaimento com t^{-1} o encontrado em nossos estudo é que o número de bolhas decai aproximadamente com

$t^{-0,5}$. Levando em consideração que $\bar{R}$ cresce com t^χ , onde o valor encontrado para χ está em torno de $\chi \approx 0,2$, o ajuste experimental que adotamos (equação (4.2)) é semelhante a equação (1.7) com uma correção análoga a da equação (4.1):

$$N(t) = \frac{N(0)\bar{R}(0)^{\lambda/\chi}}{(\bar{R}(0)^{1/\chi} + Kt)^\lambda} \quad (4.2)$$

Abaixo, temos representado na Figuras 4.2 o comportamento do número de bolhas em função do tempo para os dois experimentos analisados. O ajuste feito de acordo com a equação (1.7) estão representados nas figuras (a) e (c) à esquerda, e o ajuste feito de acordo com a equação (4.2) nas figuras (b) e (d) à direita. Para um experimento obtivemos $\lambda = 0,51 \pm 0,01$ e para o outro $\lambda = 0,54 \pm 0,01$ fixando os valores de χ encontrados no ajuste do raio médio no tempo.

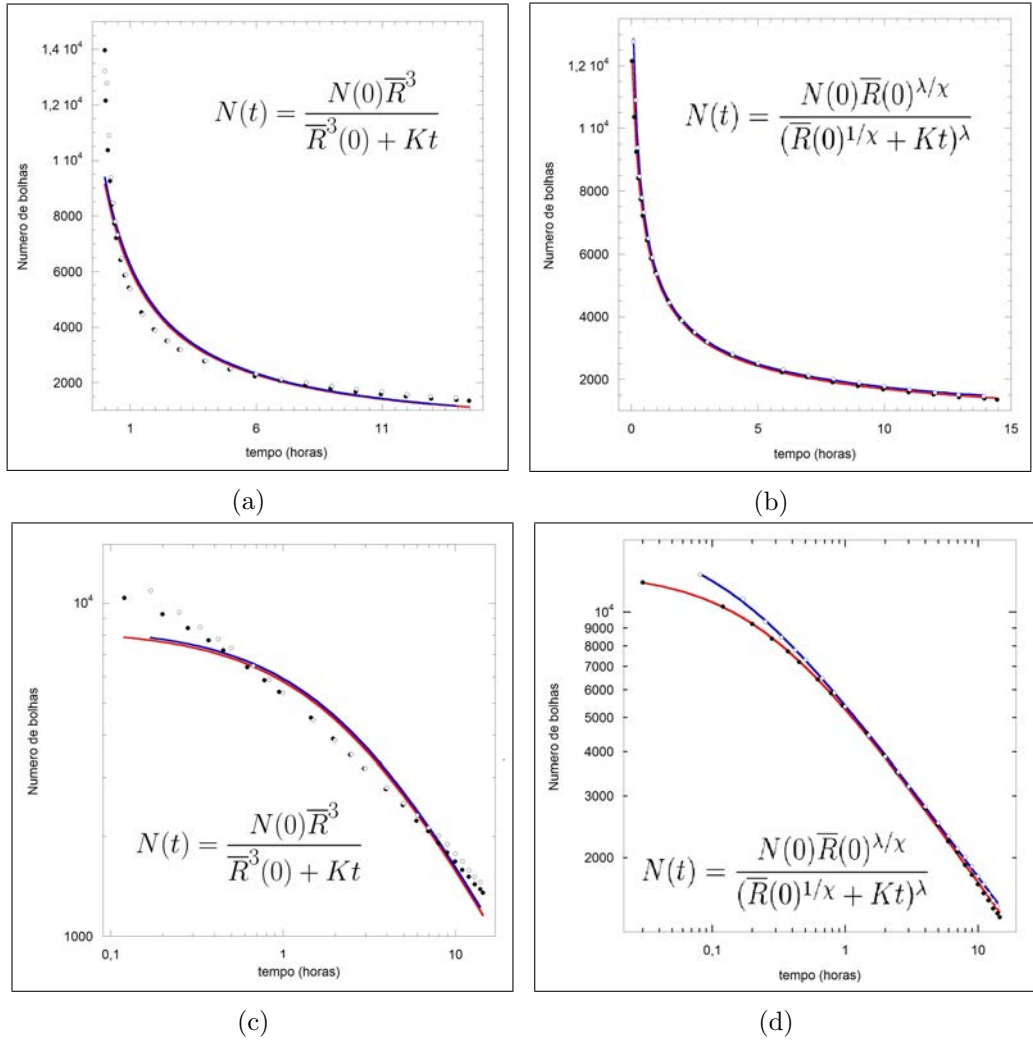


Figura 4.2: Número de bolhas em função do tempo $N(t)$ para os dois experimentos. Os pontos em preto e em azul correspondem aos pontos experimentais. O número de bolhas foi medido contando o número de bolhas nas dez regiões da câmara de confinamento. As figuras (a) e (c) correspondem ao comportamento previsto teoricamente [12]. Os ajustes nos gráficos das figuras (b) e (d) correspondem ao ajuste experimental de acordo com a equação 4.2, com $\lambda = 0,54 \pm 0,01$ para os pontos em preto e $\lambda = 0,51 \pm 0,01$ para os pontos em azul. As figuras (a) e (b) apresentam gráficos em escala linear e (c) e (d) em escala log-log.

O resultado apresentado acima também está de acordo com o previsto para o mecanismo de Ostwald. Ao passo que as bolhas menores vão alimentando as bolhas maiores, as menores vão desaparecendo, diminuindo portanto o número total de bolhas com o passar do tempo. No início, quando há muitas bolhas pequenas, esse decaimento é mais rápido pois as bolhas pequenas possuem grande pressão e perdem gás rapidamente para as bolhas maiores. Conforme o raio médio vai crescendo o decaimento do número de bolhas se torna mais lento devido ao fato das bolhas maiores demorarem mais para desaparecerem. Aqui também, podemos atribuir a diferença entre o modelo teórico e o experimento à condição da fração de volume ϕ do experimento. Ao passo que a teoria descreve a evolução de N para um fluido com $\phi \rightarrow 0$, em nosso experimento essa condição não é atendida.

4.2 Distribuição dos tamanhos das bolhas

Uma outra forma de investigar a atuação do mecanismo de Ostwald na evolução do fluido em questão é através das distribuições dos tamanhos das bolhas e sua evolução no tempo. Através do procedimento descrito, conseguimos extrair das imagens obtidas, informações sobre os tamanhos das bolhas em cada instante de tempo e com isso conseguimos construir os gráficos para as distribuições dos raios das bolhas. Isso nos permite estudar as características da população de bolhas na câmara de confinamento e a evolução dessas características no tempo. O método desenvolvido permitiu medidas de qualidade com distribuições precisas e dados com baixa dispersão. A Figura 4.3 mostra a distribuição dos tamanhos das bolhas no início das medidas para o experimento identificado como experimento (a) nos gráficos anteriores.

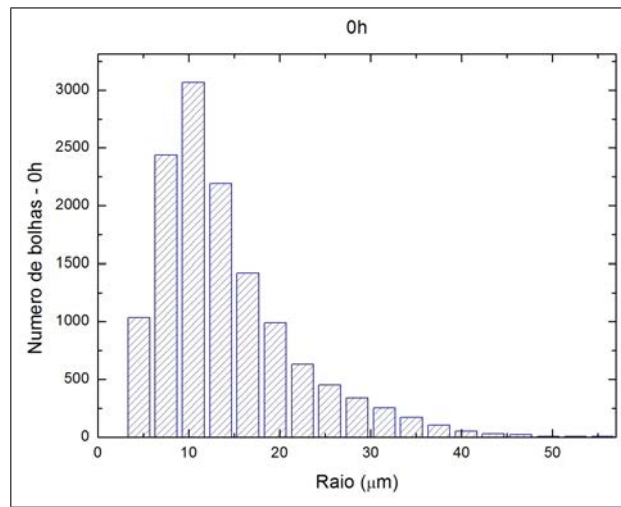


Figura 4.3: Distribuição dos raios para $t = 0h$. A linha em azul é uma guia visual para o formato da distribuição.

A área abaixo da curva representa o número de bolhas. Tomando a área abaixo da curva num certo intervalo, teremos a quantidade de bolhas cujo raio está dentro desse intervalo. Assim sendo, temos que para $t = 0h$ temos um grande número de bolhas com raios relativamente pequenos ($R < 15,00\mu m$) e um pequeno número de bolhas grandes ($R > 30,00\mu m$). A forma da distribuição é característica desse método. Como vimos na seção 3.2, esse método de produção de bolha gera uma distribuição com essa forma. Podemos ainda, ver como essa distribuição se comporta no tempo. A Figura 4.4 representa as distribuições em quatro instantes de tempo.

A evolução das distribuições dos raios é também coerente com a atuação do mecanismo de Ostwald. Como todos os gráficos estão na mesma escala, é possível perceber que de 4.4a para 4.4b ocorreu uma diminuição agressiva da área abaixo da curva. Essa diminuição é resultado do desaparecimento das bolhas, bem como o gráfico de $N \times t$ mostrou. Além disso, podemos notar ainda que de 4.4a para 4.4d houve um considerável deslocamento do centro da curva para

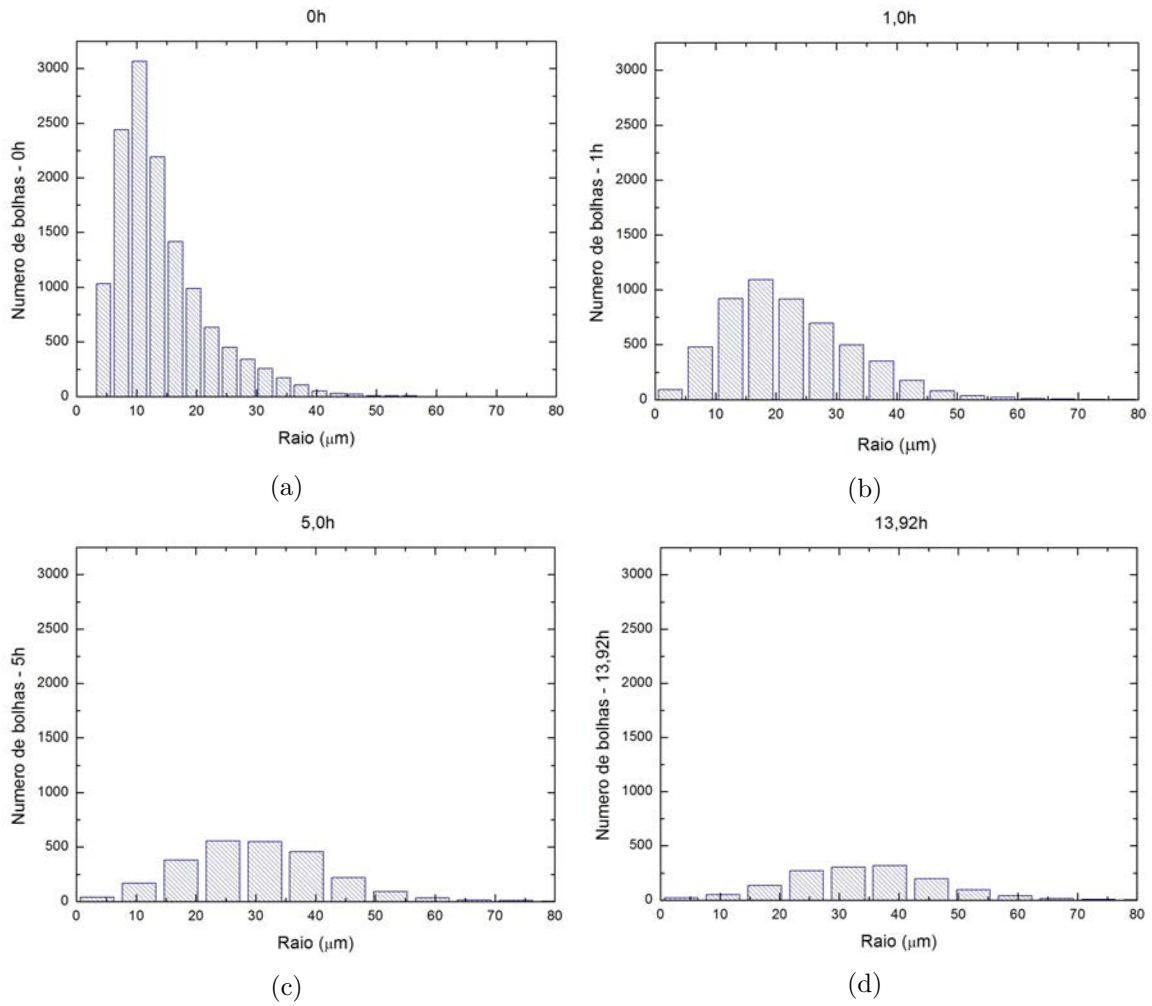


Figura 4.4: Evolução temporal das distribuições. O sistema evolui de (a) para (d). É possível observar a diminuição do número de bolhas pela área em baixo do gráfico e o aumento do raio médio pelo deslocamento para a direita do centro da curva.

a direita. Isso é consequência do crescimento do raio médio. Além do crescimento das bolhas maiores devido ao mecanismo de Ostwald, bolhas com raio relativamente pequeno desaparecem e passam a contribuir pouco para a população na faixa de $(0, 0\mu m) \leq R \leq (10, 0\mu m)$. É notável ainda que a forma da distribuição também mudou com o tempo. Isso implica que o tamanho das bolhas está distribuído mais uniformemente em torno do valor médio. A Figura 4.5 apresenta as distribuições para vários instantes de tempo em um único gráfico. Nessa Figura é mais fácil perceber o comportamento da distribuição. É possível notar que o sistema evolui mais rápido no intervalo da primeira uma hora do que a partir daí. Como já discutido, isso deve-se ao fato de que inicialmente há um número grande de bolhas pequenas. Tais bolhas alimentam rapidamente outras bolhas e isso faz com que tanto o raio médio quanto o número de bolhas evolua mais rapidamente no início do experimento.

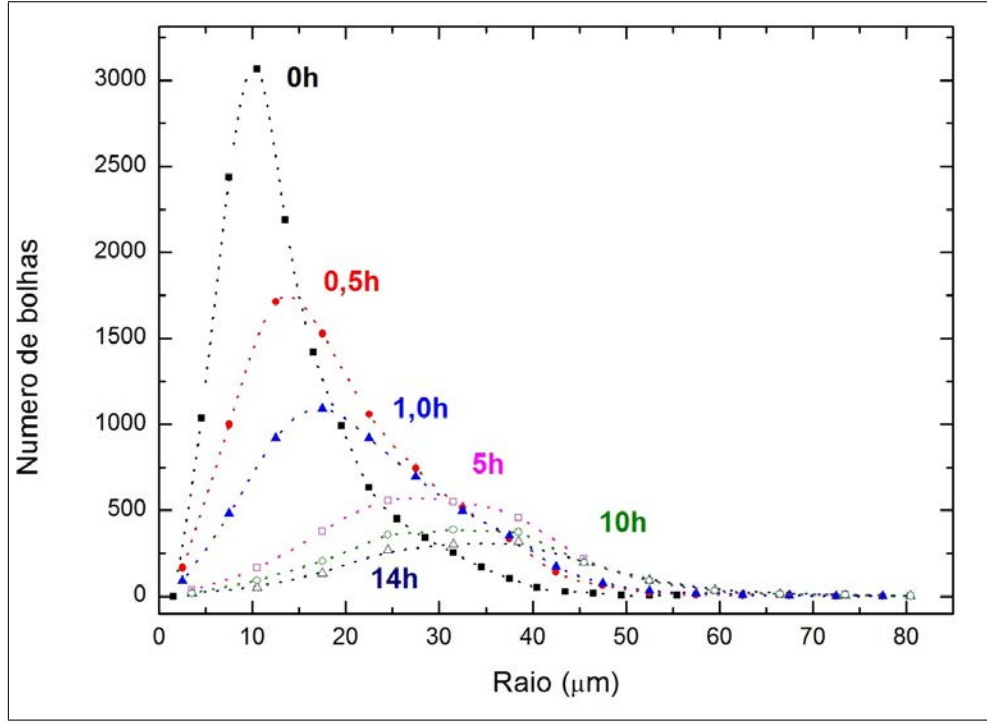


Figura 4.5: Distribuições dos raios para vários intervalos de tempo. A maneira como o sistema evolui é evidente. O sistema evolui mais rápido no intervalo de 0 – 1h do que no intervalo 10 – 14h. Esse comportamento deve-se ao fato de existirem muitas bolhas inicialmente. Esse fato é representado na distribuição para 0h.

4.2.1 Forma e momentos da distribuição

Para caracterizar a distribuição dos tamanhos das bolhas, foram testadas distribuições de formas conhecidas como: De Vries, Log Normal, WeilBull, Inverse Normal, Fisk e Burr. As que ajustaram melhor à distribuição normalizada inicial foram as distribuições Inverse Normal, Fisk e Burr. A Função de Distribuição de Probabilidade (FDP) de cada uma delas é dada por:

Inverse Normal:

$$P(r) = \sqrt{\frac{B}{2\pi r^3}} \exp \left[-\frac{B}{2r} \left(\frac{r-A}{A} \right)^2 \right], \quad (4.3)$$

onde A e B são os parâmetros de ajuste e r o raio.

Fisk:

$$P(r) = \frac{C}{B} \left(\frac{r-A}{B} \right)^{C-1} \left[1 + \left(\frac{r-A}{B} \right)^C \right]^{-2}, \quad (4.4)$$

onde A, B e C são os parâmetros de ajuste e r o raio.

Burr:

$$P(r) = \frac{BC}{A} \left(\frac{r}{A}\right)^{-B-1} \left[1 + \left(\frac{r}{A}\right)^{-B}\right]^{-C-1}, \quad (4.5)$$

onde A, B e C são os parâmetros de ajuste e r o raio.

O ajuste feito com essas distribuições pode ser observado na Figura 4.6 onde temos a distribuição normalizada para o instante $t = 0$ do experimento. As distribuições que melhor se ajustaram foram a Fisk e Burr. Como Fisk é um caso particular de Burr, a FDP que usaremos para ajustar nossas distribuições será a Burr (equação 4.5).

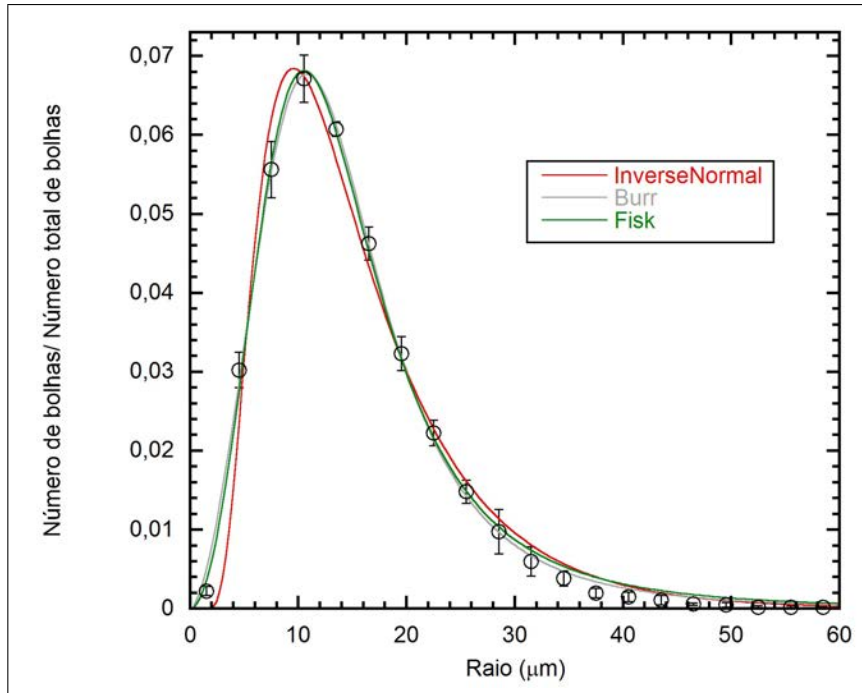


Figura 4.6: Distribuição normalizada inicial para os ajustes de inverse normal, Fisk e Burr. As que ajustam melhor são Fisk e Burr.

Assim, escolhendo Burr como a distribuição que melhor ajusta aos pontos experimentais, podemos ajustar as distribuições em alguns instantes de tempo. A Figura 4.7 apresenta as distribuições normalizadas para vários instantes de tempo. Como discutido, é possível perceber que a distribuição torna-se mais simétrica ao longo do tempo.

Outra maneira que temos para analisar a evolução do sistema é avaliando os momentos da distribuição dos raios. O primeiro momento da distribuição é o raio médio. O segundo momento da distribuição é a variância e o terceiro é o chamado *skewness* e está relacionado à simetria do gráfico da distribuição. Valores positivos para *skewness* indica que a distribuição é assimétrica de modo que tenha mais valores abaixo da média do que acima, *skewness* igual a zero quer dizer que a distribuição é perfeitamente simétrica e valores negativos indicam que a curva é assimétrica

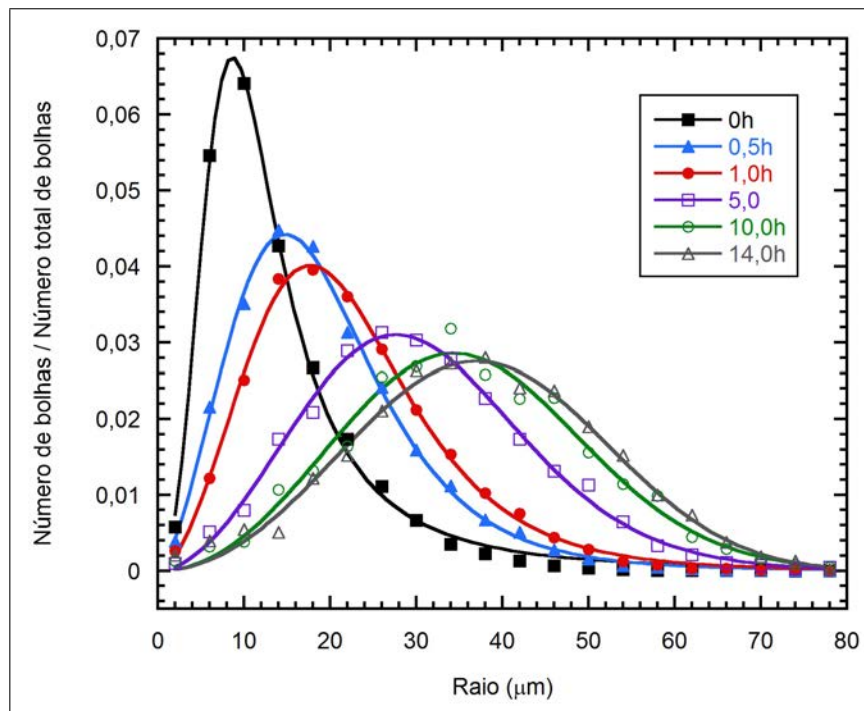


Figura 4.7: Ajuste para as distribuições ao longo de tempo. Todas as curvas foram ajustadas utilizando a FDP Burr (equação 4.5).

para o lado dos valores acima da média do que abaixo. O quarto momento de uma distribuição é chamado de curtose e está relacionado com o “achatamento” da curva. Curtose igual a zero indica que a curva possui “achatamento” como de uma distribuição gaussiana, maior que zero indica que a curva é mais concentrada que a gaussiana e valores negativos implica que ela é mais achatada. A Figura 4.8 deixa mais claro a relação entre o momentos e a forma da distribuição.

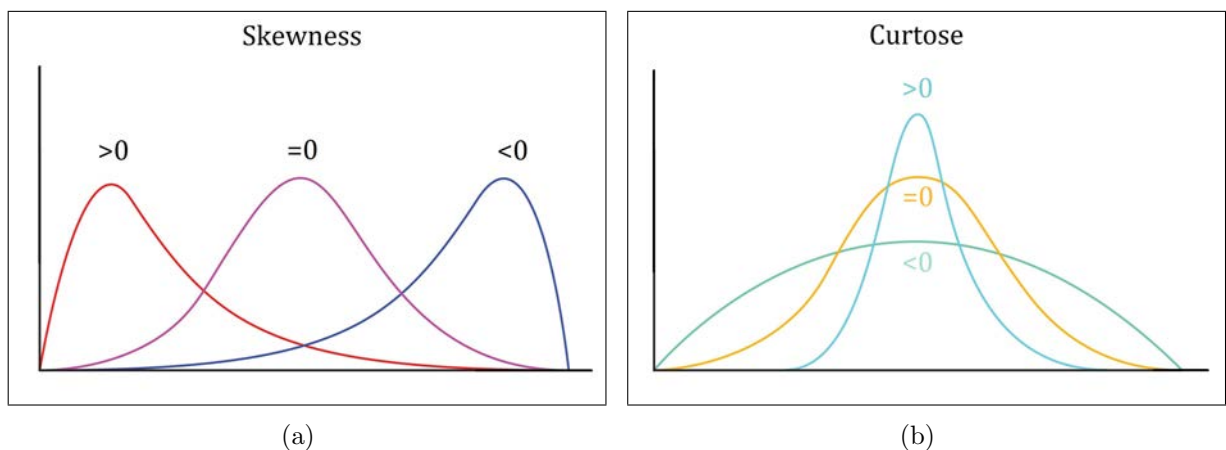


Figura 4.8: Terceiro e quarto momento de uma distribuição. Em (a) temos a relação do terceiro momento, chamado *skewness*, com a forma da distribuição. Em (b) é apresentado a relação entre forma da distribuição e o quarto momento (curtose).

Os valores para os momentos de uma distribuição são calculados da seguinte forma:

$$\langle r^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} r^n P(r) dr, \quad (4.6)$$

onde: $n = 1 \rightarrow$ raio médio; $n = 2 \rightarrow$ variância; $n = 3 \rightarrow$ *skewness*; $n = 4 \rightarrow$ curtose.

Assim, podemos acompanhar os valores de *skewness* e curtose no tempo para a evolução das bolhas. O esse resultado pode ser observado no gráfico da figura 4.9. É possível observar que os valores caem conforme o sistema evolui. É notável ainda que na região de aproximadamente duas horas há uma transição no regime de evolução dessas grandezas. Até o instante $t \approx 2$ h as grandezas são regidas por uma lei de potência e após esse tempo a o regime muda consideravelmente.

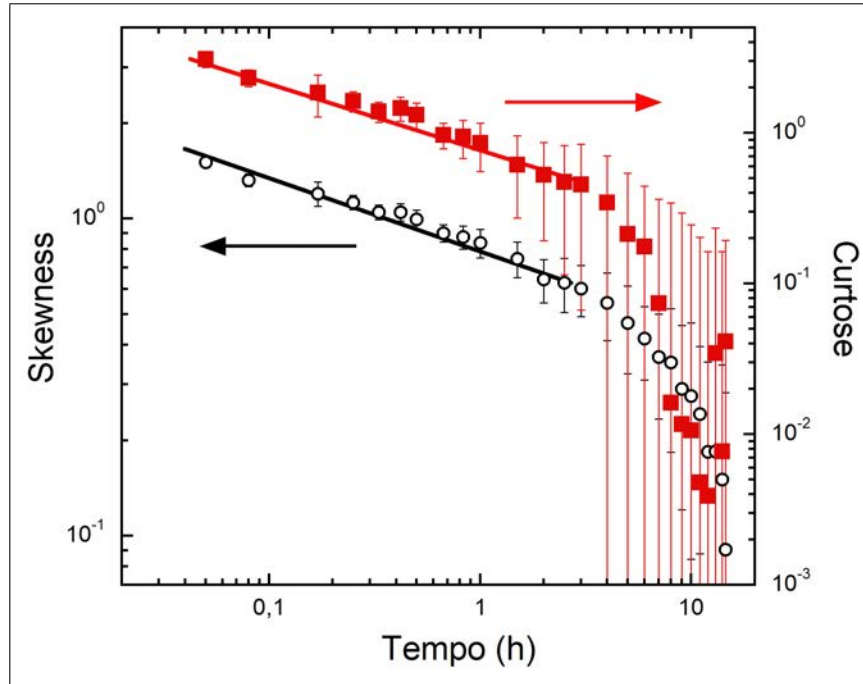


Figura 4.9: *Skewness* e curtose em função do tempo para a evolução das bolhas. Os pontos em preto representam os valores de *skewness* e os pontos em vermelho os de curtose. O gráfico está em escala log-log e a escala para *skewness* está à esquerda e para a curtose à direita. É notável uma transição de regime em $t \approx 2$ h.

4.3 Fração de volume de ar no sistema

Outra forma de caracterizar a evolução de bolhas é através da fração de volume ϕ da fase das bolhas e da fase líquida. Para a medida dessa fração, tomamos a soma dos volumes das bolhas em cada região e dividimos pelo volume equivalente daquela região. Assim como no caso do número de bolhas e do raio médio e até mesmo para as distribuições, somente as bolhas que estavam completamente na região capturada pela câmera do microscópio foi considerada. O resultado aponta para um aumento da fração de volume no início da evolução das bolhas e um decrescimento depois de decorrido um certo tempo. A Figura 4.10 mostra como a fração volumétrica evoluiu no tempo para o experimento identificado como experimento (a).

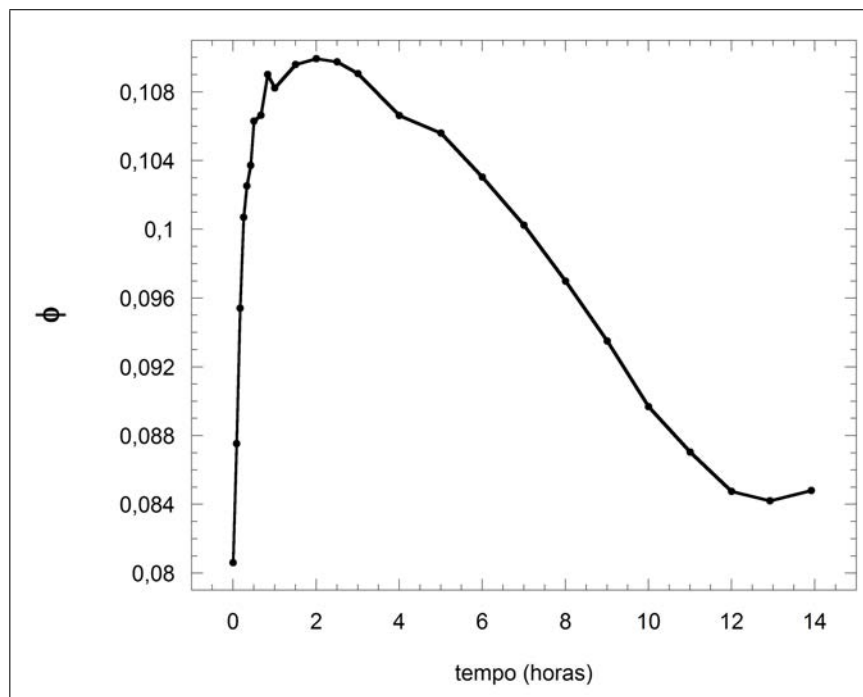


Figura 4.10: Fração de volume de gás das bolhas em função do tempo.

O gráfico da Figura 4.10 apresenta um comportamento diferente dos apresentados para as demais quantidades estudadas. Enquanto o raio médio é sempre crescente e o número de bolhas é sempre decrescente, a fração volumétrica ϕ cresce rapidamente no início da evolução e decai de forma mais suave após atingir o ápice. Ainda que essa variação não seja relativamente grande, uma vez que ela varia entre 0,08 e 0,11 é interessante discutir esse comportamento. Por ser um comportamento desconhecido por nós e até onde pudemos pesquisar, não é abordado nos trabalhos relacionados a evolução de bolhas, podemos apenas conjecturar a explicação a respeito desse comportamento. Uma possível explicação para o comportamento do crescimento de ϕ também está relacionado ao fato do ar ser um fluido compressível. No início, quando temos muitas bolhas, o ar contido nas bolhas menores está numa pressão maior que nas bolhas maiores. Assim, na passagem do gás das bolhas menores para as bolhas maiores o gás sofre

uma expansão e passa a ocupar um volume maior do que ocupava anteriormente. Aceitando esse fato é de se esperar que a fração de volume aumente com o tempo. A diminuição da fração de volume que ocorre após duas horas de experimento é portanto inesperada e a compreensão desse comportamento requer maiores investigações. É interessante ressaltar que assim como ϕ apresenta uma transição de regime (de crescente para decrescente) em $t=2h$, o terceiro e o quarto momento das distribuições também apresenta uma transição de regime aproximadamente nesse instante de tempo. Com isso temos que é importante investigar mais a fundo o amadurecimento de Ostwald nesse sistema para tentar entender essas transições de regime.

Capítulo V

Conclusões e perspectivas

5.1 Conclusões

Por todos os aspectos apresentados, temos que durante a pesquisa, conseguimos utilizar com sucesso os equipamentos disponibilizados pelo Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos do Departamento de Física e obtivemos sucesso em reproduzir experimentalmente, de forma precisa, o mecanismo de Ostwald para bolhas de gás em um fluido com alguns dos parâmetros do sangue humano. A amostra foi caracterizada em relação a densidade, viscosidade e tensão interfacial e obtivemos valores para a viscosidade e densidade com uma excelente precisão. O método de medida da viscosidade da solução via espalhamento de luz se mostrou eficiente para os nossos propósitos de caracterização da amostra. Conseguimos ainda medir a densidade utilizando balança analítica e pipeta de maneira simples e reprodutível. O valor da tensão interfacial foi obtido por referência e se encontra dentro da faixa prevista para o sangue. Concluimos portanto, que o nosso experimento reproduz aproximadamente as condições de densidade e tensão interfacial do sangue humano.

Além disso, conseguimos construir um dispositivo para o confinamento das bolhas, bem como a mesa de deslocamento de forma a atender perfeitamente aos nossos propósitos. O método desenvolvido permite realizar um experimento que exhibe pouca ou nenhuma coalescência e drenagem, além de permitir estudar quase isoladamente o mecanismo de Ostwald. Esses equipamentos ainda podem ser utilizados para estudar por meio do processamento de imagens outros tipos de soluções, emulsões e espumas.

O método desenvolvido para produção das bolhas na solução se mostrou eficiente quanto a reprodutibilidade. Os valores para o raio médio inicial para as repetições do método é aproximadamente o mesmo e além disso as barras de erro da distribuição inicial média mostra que a produção das bolhas é consideravelmente reprodutível. A reprodutibilidade do método também

pode ser confirmada através da evolução do raio médio e o número de bolhas, pois ocorreu da mesma forma nas duas amostras. Além disso, vimos ainda que o valor encontrado para os parâmetro χ e λ são aproximadamente os mesmos para as duas amostras ($\chi = 0,175 \pm 0,006$, $\chi = 0,198 \pm 0,001$ para o raio médio e $\lambda = 0,54 \pm 0,01$, $\lambda = 0,51 \pm 0,01$ para o número de bolhas).

Em nosso estudo conseguimos acompanhar a estatística das bolhas por meio da análise do comportamento do raio médio $\bar{R}$, do número de bolhas N e das distribuições de tamanhos $f(R)$ no tempo. Tais resultados apontam que houve atuação do mecanismo de Ostwald nas duas amostras e que o comportamento qualitativo do sistema correspondo ao previsto pela teoria LSW [12, 15]. A análise quantitativa da evolução do sistema se mostrou distinta dos modelos teóricos [12]. Ao passo que a teoria previa uma evolução para o raio médio com $t^{1/3}$ e para o número de bolhas com t^{-1} , encontramos raio médio evoluindo aproximadamente com $t^{0.2}$ e número de bolhas aproximadamente com $t^{-0.5}$. Ainda que haja essa diferença, os modelos descritos pela teoria LSW e os resultados obtidos a partir dela, serviram para o ajuste das curvas de $\bar{R}(t)$ e $N(t)$ desde que corrigidos por um fator χ e λ respectivamente.

O acompanhamento da evolução de ϕ no tempo permitiu caracterizarmos ainda mais a atuação do mecanismo de Ostwald e conjecturar a respeito da relação de seu comportamento com a compressibilidade do gás. Considerando valores aproximados, o parâmetro ϕ aumentou de 0,8 para 0,11 durante as duas primeiras horas do experimento retornando ao valor inicial a partir de então. Não temos explicação para esse comportamento, portanto há ainda muitos estudos a serem feitos e uma pesquisa bibliográfica mais detalhada para melhor entender a dinâmica de ϕ e suas implicações na evolução de bolhas de gás em um fluido com parâmetros do sangue humano.

5.2 Perspectivas

Para melhorar a qualidade dos resultados apresentados, pretendemos repetir os procedimentos descritos e comparar os resultados obtidos afim de entender melhor o comportamento da evolução das bolhas e do mecanismo de Ostwald. Pretendemos ainda observar a evolução de bolhas que foram produzidas com diferentes tempos de agitação. Como a distribuição inicial é altamente sensível as condições iniciais seria interessante estudar a atuação do mecanismo de Ostwald para diversas condições iniciais e comparar com os modelos teóricos, enriquecendo nossos resultados.

Com o objetivo de avançar com os estudos no campo da dinâmica de bolhas, aproximar as

condições experimentais das condições do sangue humano e da condição de difusão de gás da teoria LSW, pretendemos estudar a evolução de bolhas de gás em um fluido com parâmetros do sangue humano nas condições de fluxo de fluido próximas das condições sanguíneas. Nessas condições, pretendemos impor à câmara de confinamento, um fluxo de fluido constante de modo a homogeneizar a solubilidade de gás no material. O Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos possui condições para realizar tais estudos e a instrumentação do experimento já vem sendo discutida pelo grupo. Acreditamos que esse próximo passo contribuirá ainda mais para o campo de pesquisas já que também não vimos, até onde pesquisamos, nenhum trabalho que tenha feito esse estudo.

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

Além disso, após conhecer precisamente a dinâmica do sistema podemos, como outra forma de avançar com os estudos, impor uma perturbação controlada no sistema e ver como essa perturbação influencia na atuação do mecanismo de Ostwald. Essa perturbação pode ser feita adicionando alguma substância na solução em um dado momento, como surfactante, ou agindo mecanicamente sobre o sistema pressionando as bolhas através de um tubo capilar com pulsos de variadas frequências. O objetivo nesse caso seria encontrar alguma forma de promover ou inibir a atuação desse mecanismo de evolução dos tamanhos das bolhas.

Capítulo VI

Apêndice

6.1 Propriedades físicas da solução de glicerina(75% V/V)

Tabela 6.1: Valores para a massa de cada porção de volume da amostra.

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

Tabela 6.2: Tensão interfacial para várias concentrações de glicerina a várias temperaturas. Os valores extrapolados estão destacados.

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

Referências Bibliográficas

- [1] CONKING, J.; Johnson Technical Reports Server. TP-2011-216147; 2011.
- [2] WIENKE, B.R.; Computers in Biology and Medicine, 39(309); 2009.
- [3] WILLIAMS, D.J. British Journal of Anaesthesia, 2(5); 2002.
- [4] VASILEIOS, N. KALENTZOS, M.D., M.P.H. **Cutis Marmorata in Decompression Sickness**.The New England Journal of Medicine; 67(362); 2010. Disponível em:
<http://www.nejm.org/na101/home/literatum/publisher/mms/journals/content/nejm/2010/nejm_2010.362.issue-23/nejmicm0909444/production/images/medium/nejmicm0909444_f1.gif>.2015
- [5] HERBERT, B. NEWTON, M.D. **Neurologic Complications of Scuba Diving** Am Fam Physician;63(11); 2001. Disponível em:
<<http://www.aafp.org/afp/2001/0601/afp20010601p2211-f1.jpg>>.2015.
- [6] WIENKE, B.R.; Int J Biomed Comput,26(237); 1990.
- [7] BARIK, T.K, ROY, A.; Chemical Engineering Science, 64(2039); 2009.
- [8] MAGRABI, S.A., DLUGOGORSKI B. Z., JAMESON G.J.; Chemical Engineering Science, 54(4007), 1999.
- [9] ROTH, A.E., JONES, C.D., DURIAN, D.J.; Physical Review E, 87(042304); 2013.
- [10] NGUYEN, V.T., SONG, C., BAE, B., EUH, D.; International Journal of Multiphase Flow, 54(31); 2013.
- [11] NASA; **Wet Foam and Drainage**; Space in Images.11; 2007. Disponível em:
<http://www.esa.int/spaceinimages/Images/2007/11/Wet_Foam_and_Drainage>.2015.
- [12] YAO, J.H. ELDER ,K.R., GUO, H. GRANT, M.; Physical Review B, 47(21); 1993.
- [13] STEVENSON, P.; Current Opinion in Colloid & Interface Science, 15(374); 2010.

- [14] LIFSHITZ, I.M. SLYOZOV, V.V.; J. Phys. Chem. Solids, 19(1,2);1961.
- [15] YAO, J.H. ELDER ,K.R., GUO, H. GRANT, M.; Physical Review B. 45(14);1992.
- [16] PAPADOPOULOU, V., TANG, M., BALESTRA, C., ECKSERLEY, R.J., KARAPANTSIOS, T.; Advances in Colloid and Interface Science; 206(239); 2014.
- [17] ABDEL, B.H.E.; International Journal of Biomedical Science. 4(4);2008.
- [18] LIN, T.J., LIN, G.M.; Chemical Engineering Journal. 155(750); 2009.
- [19] YOUNG, H. D., FREEDMAN, R. A.; “*Sears and Zemansky’s university physics: with modern physics*”; Pearson Addison-Wesley; São Francisco; Califórnia; Estados Unidos da América; 2008.
- [20] ASSOCIATION,Glycerine Producer’s; “*Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*”; Glycerine Producers’ Association; Nova Iorque; Nova Iorque; Estados Unidos da América; 1963.
- [21] BERNE, B. J., PECORA, R.; “*Dynamic Light Scattering: with Application to Chemistry, Biology, and Physics*”; Wiley; Nova Iorque; Nova Iorque; Estados Unidos da América; 2000.
- [22] SNYDER, V.A., ALKEMPER, J., VOORHEES, P. W.; Acta mater. 49(699); 2001.