ISSN 1984-820X
Anais do CNMAC v.3
PUBLICAÇÃO DA SBMAC
CNMAC2010 XXXIII CONGRESSO NACIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL

Interação e Coalescência de Bolhas e Gotas

Rogério Manica, Evert Klaseboer
Institute of High Performance Computing, 1 Fusionopolis Way, Singapore 138632
E-mail: manicar@ihpc.a-star.edu.sg

Derek Y.C. Chan, Ray R. Dagastine, Ivan U. Vakarelski, Grant Webber
Particulate Fluids Processing Centre, The University of Melbourne, Parkville, VIC 3010, Austrália

Resumo: *A força de interação envolvendo bolhas, gotas de óleo e partículas de sílica de tamanho em torno de 100 micrômetros (μm) em diâmetro foi medida diretamente usando o microscópio de força atômica. As velocidades característicos destas colisões são da ordem típica do movimento browniano. Efeitos de viscosidade também foram investigados utilizando soluções de sacarose de diferentes concentrações. A modelagem teórica desses sistemas forneceu excelente acordo comparado aos resultados experimentais e como consequência podemos quantificar a importância das interações hidrodinâmicas, deformação interfacial e forças de superfície para determinar se as colisões são estáveis ou resultam em coalescência. A coalescência durante a separação de duas bolhas que estão próximas foi demonstrada experimentalmente e através de resultados teóricos.*

Introdução

A interação entre bolhas, gotas e partículas em sistemas multifásicos desempenha um papel fundamental na determinação das características de fluxo de todo o sistema. No entanto, a grande diferença de escalas de comprimento características de tais sistemas colocam desafios significativos na interpretação dos resultados experimentais e formulação de modelos teóricos. Por exemplo, para bolhas, gotas e partículas com tamanho em torno de 100μm, as colisões que podem levar à coalescência são afetadas em parte por forças de superfície (por exemplo van der Waals-Lifshitz e elétrica) que operam em escalas de nanômetros. Por isso é importante ser capaz de descrever com precisão as propriedades de fluxo do sistema evolutivo com o mesmo nível de resolução espacial. Além disso, deformações da superfície que são da ordem de nanômetros em bolhas e gotas são também associadas às condições de fluxo e à magnitude das forças de superfície. Fatores como a natureza da condição de contorno hidrodinâmica na superfície das bolhas também contribuem para a sua interação. Finalmente, é importante ter em conta a natureza dinâmica das interações, tais como o tempo da separação e da dependência das forças de colisão entre bolhas e gotas e em última análise determinar se as colisões são estáveis ou levam à coalescência.

Neste trabalho, relatamos resultados de medições experimentais diretas e modelagem teórica de colisões dinâmicas envolvendo bolhas e gotas e também partículas sólidas. O microscópio de força atômica é usado para estudar colisões e medir a evolução da força de interação com o tempo. A modelagem detalhada das forças de interação permitiu inferir informações quantitativas sobre o espaço e o tempo de evolução das deformações superficiais nas colisões e da maneira na qual a coalescência pode ocorrer. Os resultados são obtidos entre duas bolhas de 100μm ou gotas de óleo em água. Colisões entre partícula e gotas de óleo em água ou em soluções de sacarose também são estudadas para elucidar os efeitos da viscosidade da fase contínua.

Método experimental

As medições de forças dinâmicas foram realizadas em um microscópio de força atômica (Figura 1). Uma esfera coloidal de sílica ou uma gota de óleo (decano ou tetradecano) ou uma bolha de diâmetro típico em torno de 100μm, foi colocada na ponta de uma viga suspensa com uma constante elástica K. Tanto vigas com formato triangular ou retangular foram utilizadas. Usou-se cola para prender as partículas coloidais, enquanto a viga também foi tratada quimicamente para tornar a ponta hidrofóbica de modo que uma bolha ou uma gota de óleo possa ser ancorada

na ponta. A partícula, gota ou bolha ancorada interage com uma gota ou bolha de dimensões comparáveis localizadas no substrato. A interação ocorre em uma solução aquosa com adição de sal ou sulfato de sódio para transmitir uma carga negativa para a interface entre ar e água ou óleo e água. Sacarose também pode ser adicionada para aumentar a viscosidade da solução aquosa.

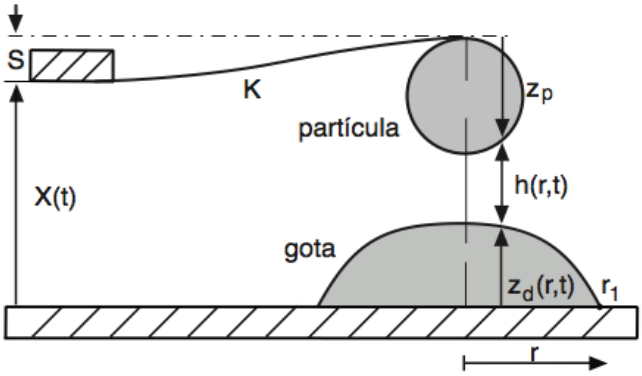

Figura 1: Esquema representando o microscópio de força atômica com uma partícula ancorada numa viga suspensa com constante elástica *K* e uma gota de óleo no substrato. As variações temporais da posição *X(t)* da base da viga são controladas por meio de um atuador piezo.

Uma colisão experimental é composta por aproximação usando um atuador piezo seguido por uma retração quando a viga é afastada do substrato. Cuidado é necessário para garantir que as colisões mantenham simetria axial. A posição da viga *X(t)* (ver Figura 1) foi monitorada por um transformador diferencial linear variável. A velocidade nominal do atuador piezo variou entre 1 e 50μm/s. Essas velocidades abrangem os movimentos brownianos de partículas e gotas dessa dimensão. Durante o experimento, a velocidade do atuador pode variar e, por esse motivo, *dX(t)/dt* foi utilizado em todas as análises de dados da modelagem.

A variação temporal da deformação da viga *S(t)* é registrada pelo acompanhamento da reflexão de um feixe de laser focalizado na parte superior da ponta da viga e pode ser convertida diretamente para força de interação dinâmica, $F(t) = KS(t)$, utilizando-se da lei de Hooke. A distância inicial h_o entre os corpos interagindo pode ser regulada e fica em torno de 2μm, mas o modelo do equipamento não permite que h_o seja medida com elevada precisão. Entretanto, a análise detalhada com base no modelo teórico permitiu que h_o fosse determinada com erro inferior a 0,01μm.

A disposição das partículas, gotas ou bolhas foi verificada usando um microscópio e os ângulos de contato entre a bolha (ou gota) e o substrato podem ser medidos. Outras propriedades do sistema, tais como tensão interfacial e viscosidade, podem ser medidas de forma independente ou retiradas da literatura.

Modelo teórico

Como as dimensões das partículas, bolhas ou gotas são da ordem de 100μm, a interação somente é significativa quando a separação é da ordem de dezenas de nanômetros e assim o problema hidrodinâmico pode ser tratado na aproximação de lubrificação. O arranjo experimental tem simetria axial e pode ser descrito pelas coordenadas (*r*, *z*) para a evolução no tempo da separação *h(r, t)* entre os corpos interagindo. Esta pode ser descrita pela equação de Stokes-Reynolds (Manica *et al*. 2008 [9])

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{12\mu r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r h^3 \frac{\partial p}{\partial r}\right) \tag{1}$$

onde *p(r, t)* é a pressão hidrodinâmica da fase contínua (assumida newtoniana com viscosidade μ) entre a gota de óleo e da partícula. Essa equação assume que a condição de contorno em todas as interfaces é de não deslizamento.

A deformação da gota de óleo durante o curso da interação dinâmica é descrita pela equação de Young-Laplace. Para deformações que são pequenas na escala da gota (ou bolha), a

separação $h(r, t)$ entre uma partícula sólida de raio R_p e uma gota (ou bolha) de raio R_d e tensão interfacial σ tem a forma

$$\frac{\sigma}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial h}{\partial r}\right) = 2\sigma\left(\frac{1}{R_d}+\frac{1}{R_p}\right) - (p+\Pi) \tag{2a}$$

onde $(2\sigma/R_d)$ é a pressão de Laplace da gota (ou bolha). Por outro lado, para interações entre duas gotas deformáveis (ou bolhas) temos

$$\frac{\sigma}{2r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial h}{\partial r}\right) = \frac{2\sigma}{R} - (p+\Pi) \tag{2b}$$

onde $\sigma^{-1} \equiv (\sigma_1^{-1} + \sigma_2^{-1})/2$ e $R^{-1} \equiv (R_1^{-1} + R_2^{-1})/2$ são definidos em termos das pressões de Laplace $(2\sigma_1/R_1)$ e $(2\sigma_2/R_2)$ das duas gotas (ou bolhas). Implícito nas Eqs. (2a) e (2b) está o pressuposto de que as deformações ocorrem sob condições de quase-equilíbrio sob uma pressão dinâmica $(p + \Pi)$. A força de interação $F(t)$ tem contribuições da pressão hidrodinâmica (p) e elétrica (Π)

$$F(t) = 2\pi \int_0^{\infty} r\,[\,p(r,t) + \Pi(r,t)]\,\mathrm{d}r. \tag{3}$$

A simetria axial requer derivadas espaciais e de pressão nulas no eixo de simetria r=0: $\partial p/\partial r = 0 = \partial h/\partial r$. No limite da lubrificação, a condição inicial entre a partícula e a gota (ou bolha) tem forma parabólica

$$h(r,t = 0) = h_o + r^2/R_o \tag{4a}$$

onde $R_o^{-1} \equiv (R_p^{-1} + R_d^{-1})$, e a condição inicial entre as gotas (ou bolhas) é

$$h(r,t = 0) = h_o + r^2/R \tag{4b}$$

onde $R^{-1} \equiv (R_1^{-1} + R_2^{-1})/2$.

Longe do eixo central, onde $r \to \infty$, a pressão decresce como $p \sim 1/r^4$ e esta condição é implementada como: $r(\partial p/\partial r)+4p = 0$. A linha de contato da gota (ou bolha) sobre o substrato e sobre a viga é assumida ser imóvel e mudanças no ângulo de contato durante a interação são contabilizados utilizando-se uma condição de conservação de volume para a gota (ou bolha). A condição de contorno no limite exterior do domínio da solução $r=r_{max}$ para a interação entre a partícula e a gota (ou bolha) (Manica *et al*. (2008) [9]) é dada por

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{dX}{dt} + \frac{1}{K}\left(\frac{dF}{dt}\right) - \frac{1}{2\pi\sigma}\left(\frac{dF}{dt}\right)\left[B(\theta) + \log\left(\frac{r_{max}}{2R_d}\right)\right] \tag{5a}$$

onde

$$B(\theta) = \left[1 + \frac{1}{2}\log\left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\right)\right]$$

e θ é o ângulo de contato de equilíbrio da gota (ou bolha) no substrato. Para o caso de duas gotas (ou bolhas), a condição de contorno em $r=r_{max}$ é

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{dX}{dt} + \frac{1}{K}\left(\frac{dF}{dt}\right) - \frac{1}{2\pi\sigma}\left(\frac{dF}{dt}\right)\left[B(\theta_1) + B(\theta_2) + 2\log\left(\frac{r_{max}}{2\sqrt{R_1R_2}}\right)\right] \tag{5b}$$

sendo θ_1 e θ_2 os ângulos de equilíbrio de contato das gotas (ou bolhas).

Temos agora todas as condições iniciais e de contorno para calcular a força de interação em função do tempo uma vez que a colisão é controlada pela função de deslocamento $X(t)$ do atuador piezo. As Eqs. (1)-(5) podem ser resolvidas pelo método das linhas como um conjunto de equações algébricas diferenciais (Carnie *et al.* 2005 [2]). Essa solução também fornecerá a separação $h(r, t)$ a partir da qual podemos calcular a evolução da deformação da gota (ou bolha).

Resultados e Discussão

Colisões entre duas gotas de óleo

Os experimentos de colisões entre duas gotas de decano foram realizadas em uma solução aquosa com 1 milimol (mM) de nitrato de sódio ($NaNO_3$). A solução também contém 3mM de sulfato de sódio (Na_2SO_4). O acréscimo de Na_2SO_4 reduziu a tensão interfacial para 17mN/m e deu uma carga de superfície negativa às gotas para impedir a coalescência. O potencial de superfície nas gotas de óleo foi de aproximadamente -100mV.

As colisões foram impulsionadas pela programação do atuador piezo para movimentar a viga (Figura 1) onde as gotas foram aproximadas e, em seguida, separadas com uma velocidade V. A comparação entre a força experimental medida entre duas gotas de decano (raio de 50μm)

com as previsões do modelo descrito nas Eqs. (1)-(5) é ilustrada na Figura 2 para velocidades de movimento do piezo V = 2, 9,3 e 28μm/s (Dagastine *et al*. 2006 [4]). Para maior clareza, apenas cerca de 1% dos pontos adquiridos experimentalmente são mostrados. A incerteza experimental é do tamanho dos pontos na figura.

A repulsão entre as gotas durante a aproximação e a profundidade do mínimo atrativo durante a separação aumentam com o aumento da velocidade. Isso é consistente com o fato de que esses efeitos são de origem hidrodinâmica. Uma vez que as gotas de decano também podem deformar, o aumento na magnitude das forças com a velocidade de movimento não é acompanhada por mudanças correspondentes na separação entre as gotas durante a colisão.

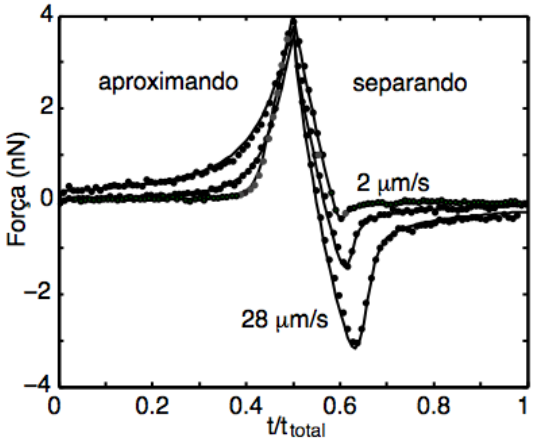

Figura 2. Comparação da força dinâmica $F(t)$ experimental (símbolos) e teórica (linhas contínuas) durante a colisão entre duas gotas de decano com raio R = 50μm em água com 1mM de $NaNO_3$ e 3mM de Na_2SO_4 para velocidades V = 2, 9,3 e 28μm/s.

Colisões entre uma partícula de sílica e uma gota

Utilizando uma solução de sacarose como fase contínua, a viscosidade pode ser aumentada em até 50 vezes comparado com água enquanto ainda se considera como um líquido newtoniano. Estudamos a interação dinâmica entre uma partícula de sílica e uma gota de tetradecano em soluções de sacarose de até 40% com 5mM de Na_2SO_4 adicionado para garantir a estabilidade do sistema (Dagastine *et al.* 2010 [5]).

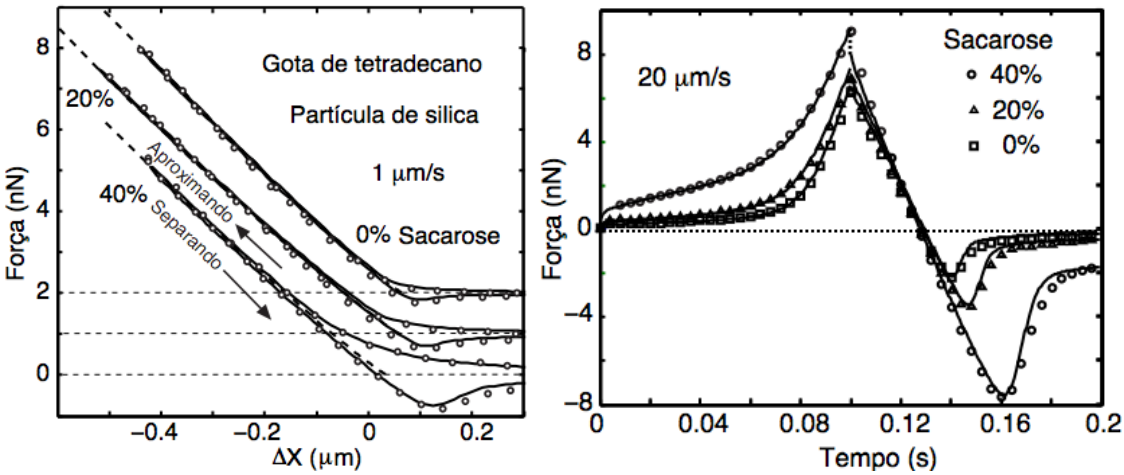

Figura 3. (a) Comparação entre a força dinâmica experimental (símbolos) e numérica (linhas) em função do deslocamento do piezo ΔX durante a colisão entre uma partícula de sílica (raio de 25μm) e uma gota de tetradecano (raio de 107μm) a uma velocidade de movimento de 1μm/s em diferentes soluções de concentração de sacarose. Resultados para diferentes concentrações de sacarose foram deslocados verticalmente para maior clareza. As linhas tracejadas são da fórmula dada pela Eq. (7). (b) Comparação similar ao caso (a) mas para velocidade de 20μm/s em soluções de sacarose de diferentes concentrações.

Variações da força dinâmica F em baixa velocidade de movimento do piezo de 1 μm/s com deslocamento relativo ΔX em diferentes concentrações de sacarose são mostrados na Figura 3a. Com o aumento da concentração de sacarose para 40%, quando a viscosidade é 6 vezes maior do que a água pura, o efeito sobre a força de interação é evidente no aumento do tamanho da histerese durante a aproximação e a sucção durante a separação na curva de força.

Nas forças elevadas, acima de 2 nanoNewtons (nN), onde as forças de aproximação e separação estão sobrepostas, a relação entre F e ΔX é dada pela fórmula aproximada (Manica *et al*. (2008) [9])

$$\Delta X \sim \frac{F}{4\pi\sigma}\left[\log\left(\frac{FR_o}{8\pi\sigma R_d^2}\right)+\log\left(\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}\right)+1\right]. \tag{7}$$

Note que o deslocamento do piezo ΔX é arbitrário e pode ser mudado por uma constante aditiva.

Para maior velocidade de movimento de 20μm/s, o mínimo da força de atração durante a separação é significativamente mais profundo para a solução a 40% de sacarose, com uma viscosidade 6 vezes maior do que a água pura do que a solução a 20% com uma viscosidade duas vezes maior que da água pura (Figura 3b).

Colisões entre duas bolhas

Micro-bolhas de tamanho aproximadamente 100μm foram geradas por ultra-som e coletadas na ponta da viga suspensa. As bolhas possuem uma carga superficial negativa e foi adicionada uma concentração de sal de 0,5 mol de $NaNO_3$ para que a repulsão elétrica entre as bolhas seja desprezível e apenas a atração de van der Waals-Lifshitz esteja operando entre as bolhas. Ao direcionar o atuador piezo por uma distância de 2μm a uma velocidade de 50μm/s, as bolhas foram aproximadas e, em seguida, separadas (Vakarelski *et al.* 2010 [11]).

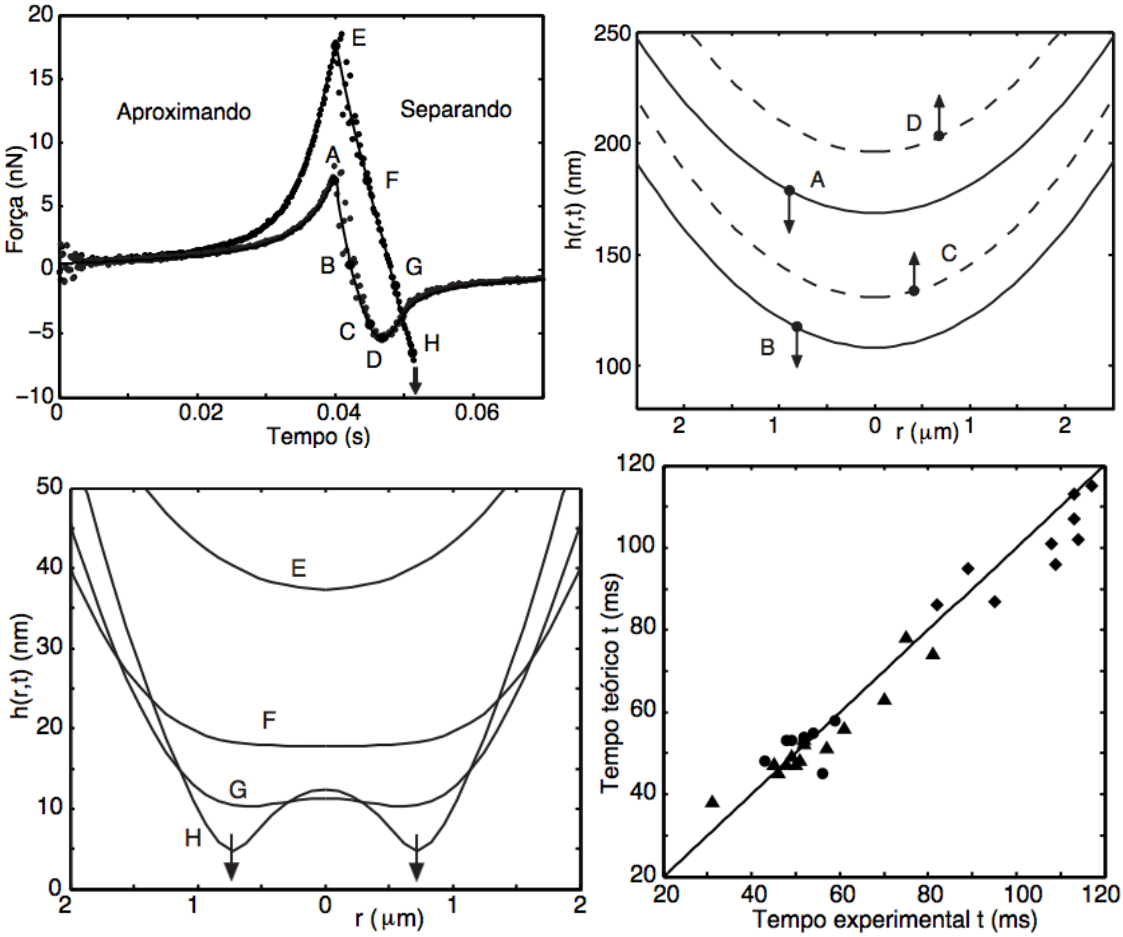

Figura 4: (a) Comparação entre a força dinâmica experimental e teórica durante a aproximação e a separação de duas bolhas de raio 74μm a uma velocidade de 50μm/s. Para uma separação

inicial h_o = 2,45μm a colisão é estável (ABCD), mas para h_o = 2,05μm coalescência ocorre quando as bolhas estão se separando (EFGH) e coalescem no ponto H (seta para baixo). (b) Separação calculada *h(r, t)* entre duas bolhas durante a colisão estável com curvas A, B, C, D correspondentes a pontos do tempo na curva de força na parte (a). (c) Separação calculada *h(r, t)* entre duas bolhas durante a colisão (curvas E, F, G, H) corresponde a pontos do tempo na curva de força na parte (a). (d) Comparação dos tempos de coalescência experimentais e teóricos para duas bolhas com diferentes modos de colisão: coalescência durante a separação (triângulos), coalescência durante a aproximação (diamantes) e coalescência quando o sistema está parado após aproximação inicial (círculos).

Para uma distância inicial de aproximação h_o = 2,45μm, as bolhas se aproximaram com uma interação repulsiva e atingiram um máximo de força no início da fase de separação. Esta colisão foi estável, pois as bolhas foram separadas após o mínimo atraente (curva ABCD na Figura 4a). A separação *h(r, t)* entre as bolhas durante a fase de separação é mostrada na Figura 4b. No mínimo atrativo (ponto D na Figura 4a), as bolhas ficaram separadas por mais de 200 nanômetros (curva D na Fig. 4c). Esta separação é muito além do alcance atrativo de van der Waals-Lifshitz. A interação hidrodinâmica foi responsável por esta atração durante a separação.

Com o mesmo par de bolhas e condições de colisão idênticas, mas a partir de uma distância inicial de aproximação menor (h_o = 2,05μm) a força repulsiva máxima foi maior e as bolhas foram mais deformadas (Figura 4c, ponto E). Após a separação, a força tornou-se atraente (EFGH curva na Figura 4a) e as bolhas coalesceram no ponto H (Figura 4a). A separação entre as bolhas durante a fase de retração é mostrada na Figura 5c. Vemos que a atração hidrodinâmica durante a separação das bolhas causa uma deformação em forma de ondulação (curva H, Figura 4c) e traz as superfícies das bolhas a uma distância inferior a 5 nanômetros quando a atração de van der Waals-Lifshitz é suficientemente forte para fazer com que as bolhas coalesçam na borda.

A combinação entre a interação atrativa hidrodinâmica e a deformação levam as bolhas suficientemente próximas para que a atração de van der Waals-Lifshitz provoque a coalescência. Fenômeno semelhante também foi observado durante a separação, embora não no mesmo nível de detalhes, entre gotas de água em hexadecano em células microfluídicas (Bremond *et al.* 2008 [1]).

A coalescência de bolhas também pode ocorrer quando elas são continuamente aproximadas ou quando elas são aproximadas por um período de tempo e depois paradas. A comparação dos tempos de coalescência medidos e previstos para esses diferentes modos de coalescência obtidos a partir de 30 experimentos são mostrados na Figura 4d. Observe a concordância entre as medidas experimentais e previsões teóricas. A magnitude exata do tempo de coalescência depende da separação inicial e da distância percorrida.

Conclusões

Os resultados de medições experimentais e modelos teóricos de estudos de colisões dinâmicas controladas usando o microscópio de força atômica foram apresentados. Usando uma combinação de partículas de sílica, gotas de óleo e bolhas na faixa de tamanho de aproximadamente 100μm, demonstramos como as forças hidrodinâmicas e as deformações de superfície se combinam para produzir as formas características da interação dinâmica.

Em todos os sistemas envolvendo gotas e bolhas analisados, os resultados são consistentes com a condição de contorno hidrodinâmica de não-deslizamento. Nos casos em que as colisões resultam em coalescência, nosso modelo é capaz de prever com precisão o tempo de coalescência. Tanto os experimentos quanto a teoria demonstram que, devido às deformações, há uma série de maneiras na qual a coalescência pode ser iniciada: continuamente aproximando as gotas uma contra a outra, aproximando as gotas e, em seguida, parando e esperando ou separando as gotas depois de uma aproximação inicial (Chan *et al*. 2009 [3]).

O modelo teórico foi aplicado com sucesso quantitativo para outros experimentos, como a drenagem de filmes finos em sistemas não-aquosos (Klaseboer *et al*. 2000 [6], Manica *et al.* 2008 [10]) e a resposta de filmes aquosos finos entre uma placa de mica e uma gota de mercúrio

deformável a perturbações elétricas e mecânicas (Manica *et al.* 2007 [7], Manica *et al*. 2008 [8]).

Referências

[1] N. Bremond, A.R. Thiam e J. Bibette. Decompressing emulsion droplets favors coalescence, Phys. Rev. Lett. Vol. 100, 024501 (2008).

[2] S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, C. Lewis, R. Manica, Dagastine R.R. Measurement of dynamical forces between deformable drops using the Atomic Force Microscope I – Theory, Langmuir Vol. 21, 2912-2922 (2005).

[3] D.Y.C. Chan, E. Klaseboer e R. Manica, Dynamic deformations and forces in soft matter, Soft Matter Vol. 5, 2858-2861 (2009).

[4] R.R. Dagastine, R. Manica, S.L. Carnie, D.Y.C. Chan, G.W. Stevens e F. Grieser, Dynamic forces between two deformable oil droplets in water, Science Vol. 313, 210-213 (2006).

[5] R. R. Dagastine, G. B. Webber, R. Manica, G.W. Stevens, F. Grieser e D.Y.C. Chan, Effects of viscosity on dynamic force measurements at soft boundaries, Langmuir (2010).

[6] E. Klaseboer, J. Ph. Chevaillier, C. Gourdon e O. Masbernat, Film drainage between colliding drops at constant approach velocity: Experiments and modelling, J. Colloid Interface Sci. Vol. 229, 274-285 (2000).

[7] R. Manica, J.N. Connor, S.L. Carnie, R.G. Horn e D.Y.C. Chan, Dynamics of interactions involving deformable drops: Hydrodynamic dimpling, Langmuir Vol. 23, 626-637 (2007).

[8] R. Manica, J. N. Connor, L. Clasholm, S. L. Carnie, R.G. Horn e D.Y.C. Chan, Transient responses of a wetting film to mechanical and electrical perturbations, Langmuir Vol. 24, 1381-1390 (2008) .

[9] R. Manica, J.N. Connor, R.R. Dagastine, S.L. Carnie, R.G. Horn e D.Y.C. Chan. Hydrodynamic forces involving deformable interfaces at nanometer separations, Phys. Fluids Vol. 20, 032101 (2008).

[10] R. Manica, E. Klaseboer e D.Y.C. Chan, Dynamic interactions between drops - a critical assessment, Soft Matter Vol. 4, 1613-1616 (2008).

[11] I. U. Vakarelski, R. Manica, X. Tang, S. J. O'Shea, G. W. Stevens, F. Grieser, R.R. Dagastine e D.Y.C. Chan, Dynamic interactions between microbubbles in water, PNAS (2010).