



## **Nanobolhas: geração, propriedades e aplicações ambientais** **Azevedo, A<sup>1</sup>; Etchepare, R<sup>2</sup>; Calgaroto, S<sup>3</sup>; Rubio, J<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental - LTM/UFRGS (andre.azevedo@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental - LTM/UFRGS (ramiro.etchepare@ufrgs.br)

<sup>3</sup>Instituto de Química/UFRGS (selmacalgaroto@gmail.com)

<sup>4</sup>Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental - LTM/UFRGS (jrubio@ufrgs.br)

### **Resumo**

As nanobolhas (NBs) possuem propriedades interessantes e peculiares como a grande estabilidade e longevidade; elevada área superficial por volume e caráter hidrofóbico. Em função disto as NBs possuem um grande potencial para aplicações em diversas áreas. No entanto, há poucos dados das propriedades físico-químicas e interfaciais e sobre a geração de NBs com alta taxa (nº de bolhas por volume de água) e eficiência energética. Neste trabalho, microbolhas (MBs, 30-100 µm) e NBs (150-200 nm) foram geradas simultaneamente por depressurização em válvula agulha de uma corrente de água saturada com ar. Um procedimento de separação das NBs explora o fato de que as MBs ascendem e colapsam na superfície do líquido, enquanto as NBs permanecem em suspensão durante longos períodos. Os efeitos da pressão de saturação ( $P_{sat}$ ) e da tensão superficial ( $T_{sup}$ ) do líquido na concentração de NBs foram estudados. A concentração de NBs, alcançou um valor máximo de  $1,6 \times 10^9$  NBs.mL<sup>-1</sup>, com  $P_{sat} = 2,5$  bar e  $T_{sup} = 49$ mN.m<sup>-1</sup>. Microfotografias de NBs foram obtidas com a utilização de azul de metileno como meio de contraste. Exemplos dos efeitos das NBs na separação (remoção) sólido/líquido de poluentes por flotação mostram uma adesão e agregação inicial das partículas (sílica coloidal, quartzo e aminas). A adesão das NBs em superfícies de pirita aumentando a hidrofobicidade deste sólido foi investigada. Os resultados, explicados em termos de fenômenos interfaciais permitem acreditar que este trabalho irá contribuir para um melhor entendimento das NBs e ampliar as suas aplicações ambientais.

Palavras-chave: Nanobolhas. Propriedades interfaciais. Aplicações ambientais.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

### **Abstract**

*Nanobubbles (NBs) have many interesting and unique properties, such high stability, longevity and high surface area per volume and hydrophobicity; , which lead to important and useful applications. However, little data are available concerning the physicochemical and interfacial properties of NBs and their effective generation as highly loaded water dispersions. In this work, a mixture of microbubbles (30-100 µm) and NBs (150-900 nm) was generated by depressurization of a water stream saturated with air through a needle valve. The separation of NBs was performed exploiting the fact that the microbubbles rise and collapse at the liquid surface, while the NBs remain in suspension for long periods. The effect of the saturation pressure ( $P_{sat}$ ) and the surface tension ( $T_{sup}$ ) of the liquid on the concentration of NBs were assessed. The maximum value of  $1.6 \times 10^9$  NBs.mL<sup>-1</sup> was attained at  $P_{sat}=2.5$  bar and  $T_{sup}=49$ mN.m<sup>-1</sup>. Photomicrographs of NBs were obtained after employing methylene blue as contrast medium. Examples of the NBs effect on the solid-liquid separation (removal) of pollutants by flotation showed the adhesion and initial particles (colloidal silica, quartz and amine) aggregation. The NBs adhesion on the surface of pyrite, increasing the hydrophobicity of this solid, was investigated. The results were explained in terms of*



*interfacial phenomena and allow us to believe that this work will contribute to a better understanding of NBs and broaden their environmental applications.*

*Key words: Nanobubbles. Interfacial properties. Environmental applications.*

*Theme Area: Environmental technologies*

## 1 Introdução

Nanobolhas (NBs) dispersas em meio líquido são cavidades de gás estáveis que não possuem o movimento ascendente comum de microbolhas (MBs) e bolhas grossas. As NBs apresentam alta estabilidade e longevidade, e podem permanecer em suspensão por vários dias ou até meses (Ushikubo, et al., 2010; Liu et al., 2013; Calgaroto et al., 2014; Oh et al., 2015). Ainda as NBs possuem uma elevada área superficial por volume, carga superficial e características altamente hidrofóbicas. Todas estas propriedades são relevantes para novas aplicações em áreas como: revestimento e limpeza de superfícies (Ushida et al., 2012), remoção de poluentes de águas residuárias e ambientes aquáticos (Tasaki et al., 2009; Yamasaki et al., 2010; Agarwal et al., 2011), a melhoria dos sistemas de energia (Chan et al., 2015; Oh et al., 2015;), medicina (Lukianova-Hleb et al., 2012), fluidos (Hampton and Nguyen, 2010; Zimmerman et al., 2011), agricultura e aceleração do metabolismo em vegetais e espécies animais (Ebina et al., 2013; Liu et al., 2013).

Dispersões aquosas de NBs podem ser geradas por diversas técnicas, como cavitação hidrodinâmica em dispositivos hidráulicos, ultrassom, e nanomembranas; no entanto, a geração de NBs em elevadas concentrações e com eficiência energética é ainda um desafio (Ushikubo, et al., 2010; Zimmermann et al., 2011; Calgaroto et al., 2014). Recentemente, foi descoberto que durante o processo de flotação por ar dissolvido (FAD), MBs e NBs (carregadas ou não) são facilmente formadas conjuntamente após a despressurização de água saturada com ar a uma velocidade de fluxo elevada (Calgaroto et al., 2014; 2015a). Estas NBs podem ser isoladas das MBs, explorando o movimento de ascensão destas últimas, que colapsam na superfície do líquido. Desta forma, uma distribuição de tamanho conhecida de NBs pode ser obtida por modificação do pH ou através da introdução de eletrólitos ou tensoativos iônicos (Calgaroto et al., 2014).

Mais pesquisas envolvendo NBs são importantes para uma melhor compreensão dos fundamentos e para ampliar as suas aplicações tecnológicas. Há uma necessidade de avanços nas formas de geração sustentável (viável) de NBs em alta taxa, na avaliação do seu poder oxidante, propriedades físico-químicas das dispersões, mecanismos de estabilidade, efeitos de agregação e hidrofobização de sólidos, entre outros. O objetivo deste trabalho foi investigar a geração e estabilidade de NBs e ilustrar exemplos de suas aplicações ambientais. A geração ocorreu via despressurização de água saturada foram avaliados parâmetros físicos e físico-químicos e efeitos da adesão das NBs na hidrofobização e agregação de partículas. O trabalho visa uma melhor compreensão dos mecanismos envolvendo as NBs, para auxiliar na modelagem e concepção de novos estudos e aplicações futuras no tratamento de águas residuais por flotação assistida por NBs.

## 2 Metodologia

### Materiais

Água deionizada (DI), à temperatura ambiente ( $23^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) com uma condutividade de  $3\ \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ , uma tensão superficial de  $72,5 \pm 0,1\ \text{mN}.\text{m}^{-1}$  e um pH de 5,5 foi utilizada para produzir dispersões aquosas de NBs. Uma solução sulfocromica, foi utilizada para a limpeza



de vidrarias de todos os materiais utilizados. Soluções de NaOH e HCl, foram usadas para ajustes do pH do meio.

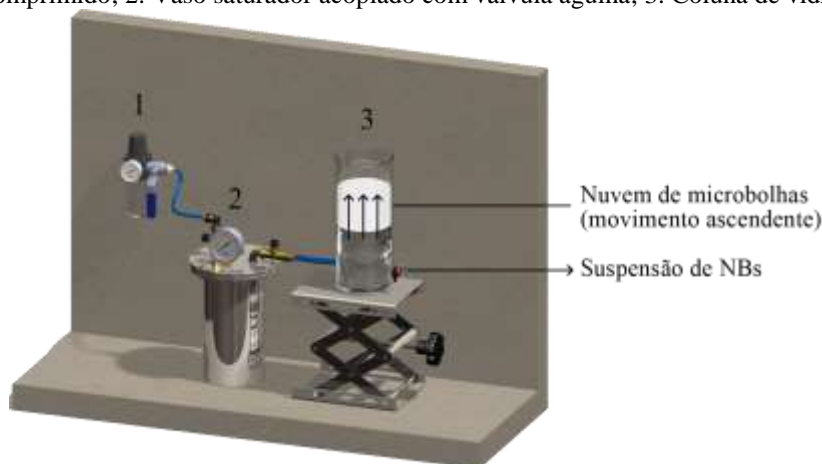
F507 (Cytec<sup>®</sup>) e  $\alpha$ -Terpineol (Química Maragno<sup>®</sup>) foram empregados para reduzir a tensão superficial da água no processo de geração de NBs. Azul de metileno (Sigma<sup>®</sup>) foi empregado como um meio de contraste para tomada de microfotografias das NBs dispersas em água.

Partículas esféricas de sílica coloidal (AngstromSphere<sup>®</sup>) com diâmetro definido de  $1 \mu\text{m} \pm 5\%$ , hidrofobizadas com decil-éter-amina (Flotigam EDA 3B, Clariant<sup>®</sup>) foram utilizadas nos estudos do efeito do condicionamento com NBs na agregação de partículas finas. Partículas de pirita (2-3 mm) foram utilizadas nos estudos do efeito do condicionamento com NBs na hidrofobização de sólidos.

## Métodos

**Geração de NBs:** A Figura 1 mostra o sistema onde as bolhas são formadas pela redução de pressão de uma corrente de líquido saturada com ar a diferentes pressões de saturação ( $P_{\text{sat}}$ ). A saturação de ar em água foi realizada em um vaso saturador de aço inox durante 30 min, com injeção de ar comprimido. O fluxo aquoso supersaturado com ar é despressurizado através de uma válvula agulha (2 mm de diâmetro interno: 012 Globo - Santi<sup>®</sup>). Como resultado, milhares de MBs e NBs são geradas, na forma de nuvem de bolhas. A separação de MBs das NBs foi conduzida permitindo as MBs ascenderem a superfície do líquido, abandonando a coluna de vidro (durante 5 min) (Calgaroto et al., 2015).

Figura 1. Aparato experimental para geração de bolhas e separação das nanobolhas. 1. Filtro de ar comprimido; 2. Vaso saturador acoplado com válvula agulha; 3. Coluna de vidro.



**Microfotografias de dispersões aquosas de NBs:** amostras de dispersões aquosas de NBs foram condicionadas com a adição de cristais de azul de metileno (aproximadamente  $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ). Após dissolução completa do corante, a amostra foi visualizada em um microscópio ótico (Olympus<sup>®</sup>, BX41) acoplado a uma câmera de alta resolução (Olympus<sup>®</sup>, DP73), com magnificação objetiva de 1000x. As imagens foram analisadas em um software de análise de imagens (ImageJ<sup>®</sup>) para determinação do diâmetro médio de Sauter (D32) das NBs.

**Efeito da pressão de saturação e da tensão superficial na geração de NBs:** NBs foram geradas numa faixa de pressão de saturação entre 2,5 – 6 bar, utilizando água deionizada ( $T_{\text{sup}} = 72,4 \text{ mN.m}^{-1}$ ) e solução  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de F507 ( $T_{\text{sup}} = 64 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Para alcançar níveis mais reduzidos de tensão superficial, soluções de  $\alpha$ -Terpineol foram utilizadas em concentrações entre 20-100  $\text{mg.L}^{-1}$ . As dispersões de NBs foram analisadas em um equipamento NanoSight<sup>®</sup> LM10, que utiliza a técnica Nanoparticle Tracking Analysis (NTA), para determinação da concentração numérica de NBs por volume de amostra. Um tensiômetro (Kruss<sup>®</sup>, K6) foi

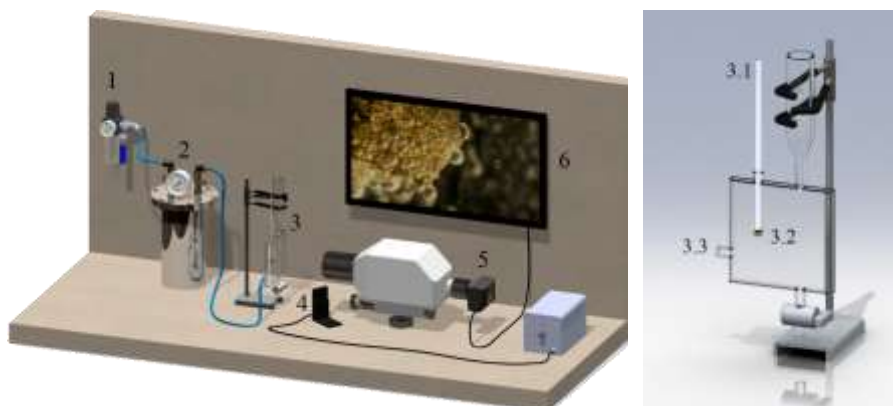


utilizado para determinação da tensão superficial das soluções utilizadas na geração de NBs.

Efeito do condicionamento com NBs na agregação de partículas finas: Microesferas de sílica previamente condicionadas com decil-éter-amina ( $1 \text{ mg de amina.g}^{-1}$  de sílica) foram dispersas em dois béqueres com uma concentração de 0,1% em massa de sólidos. Em um béquer foi utilizada água DI e em outro uma dispersão aquosa de NBs. As amostras foram simultaneamente preparadas e mantidas em agitação com agitador magnético. O efeito de agregação foi investigado através de observações no mesmo microscópio ótico e câmera de alta resolução já citados.

Efeito do condicionamento com NBs na hidrofobização de partículas: O efeito do condicionamento com NBs na hidrofobização de partículas foi avaliado em termos da eficiência de adesão de MBs em um pedaço de pirita (2 mm) imerso em líquido. A dispersão de NBs foi gerada em solução  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\alpha$ -Terpineol e  $P_{\text{sat}} = 2,5 \text{ bar}$ . O aparato experimental (Figura 2) consiste em um vaso saturador acoplado a uma válvula agulha para geração de MBs e NBs (como descrito anteriormente), uma célula plana de vidro e um estereomicroscópio (Zeiss® Stemi SV11) acoplado a uma câmera digital (Sony NEX-3).

Figura 2. Sistema de captura de imagens de MBs aderidas em superfície de pirita, com e sem NBs. À esquerda: 1. Filtro de ar comprimido; 2. Vaso saturador acoplado com válvula agulha; 3. Célula plana de vidro; 4. Fonte de luz; 5. Estereomicroscópio acoplado a câmera digital; 6. Monitor para visualização de imagens. À direita: 3.1. Bastão de vidro para fixação da pirita; 3.2. Pirita; 3.3. Ponto de injeção de MBs e NBs.



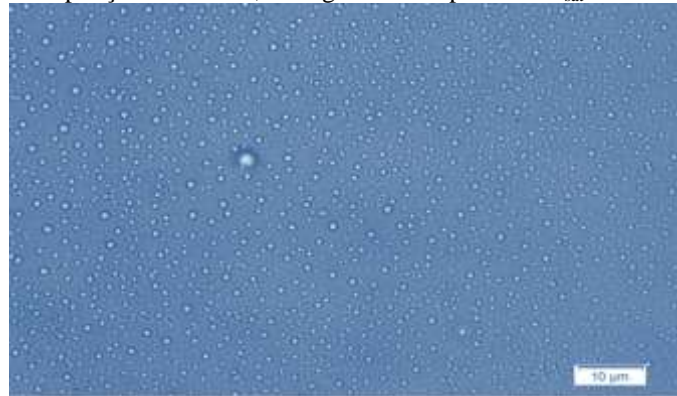
Após a injeção de bolhas, microfotografias do grão de pirita, fixado em uma célula de vidro, foram tomadas em três condições: i. Pirita imersa em água DI; II. Pirita imersa em solução de  $\alpha$ -terpineol ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) durante 5 min antes da injeção de bolhas; iii. Pirita imersa em dispersão de NBs por 5 min antes da injeção de bolhas. Estes experimentos foram realizados em duplicata e pelo menos seis microfotografias foram tomadas para cada condição, mostrando as MBs aderidas à superfície da pirita.

### 3 Resultados

Informações sobre a visualização de NBs dispersas em fase líquida por microscopia óptica são escassas, se disponíveis. A obtenção de imagens óticas de NBs dispersas é complexa, devido à transparência de fundo e falta de contraste nas interfaces ar-líquido. Fotomicrografias de dispersões aquosas de NBs foram possíveis apenas depois de contrastar a interface ar-líquido com corante azul de metileno (Figura 3). O D32 destas NBs, medidos com ImageJ®, foi de aproximadamente 780 nm. Acredita-se que estas são as primeiras imagens de microscopia ótica de NBs dispersas, e certamente irão ampliar rotas para mais estudos de caracterização.

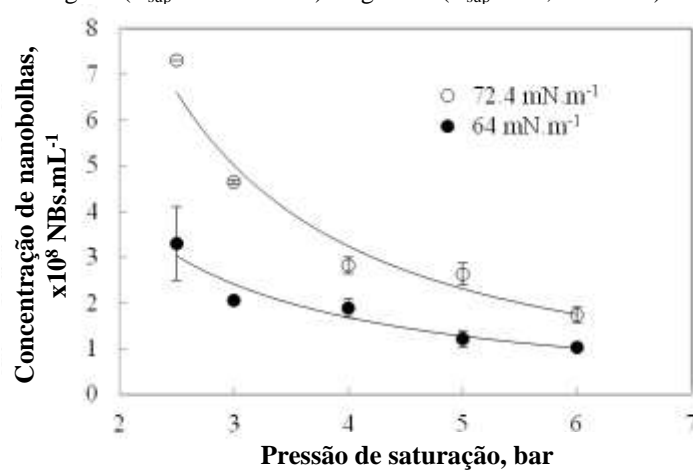


Figura 3. Fotomicrografia de dispersão aquosa de NBs com corante azul de metileno. Condições: Ampliação de 1000 x; NBs geradas em pH = 7 e  $P_{sat} = 6$  bar.



A Figura 4 mostra o efeito da  $P_{sat}$  na concentração de NBs para duas condições de tensão superficial:  $64 \text{ mN.m}^{-1}$  ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de F507), e  $72,4 \text{ mN.m}^{-1}$  (água DI). A concentração de NBs foi maior em baixos valores de  $P_{sat}$  ( $<3$  bar) em ambas as soluções. Por outro lado, a concentração de MBs formadas após despressurização do fluxo de água saturada é uma função direta da quantidade de ar dissolvido na água e aumenta com o aumento da  $P_{sat}$  (Rodrigues e Rubio, 2007), fato este constatado visualmente durante os experimentos. Acredita-se que esse comportamento inverso entre MBs e NBs deve-se à interação entre essas bolhas, e em valores de  $P_{sat}$  mais elevados, um maior número de MBs favoreceria fenômenos de coalescência e adesão entre bolhas de diferentes tamanhos, ocasionando o arraste de NBs para a superfície do líquido e reduzindo sua concentração na dispersão aquosa.

Figura 4. Concentração de NBs em função da pressão de saturação. Condições: pH = 7; [F507] =  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $T_{sup} = 64 \text{ mN.m}^{-1}$ ) e água DI ( $T_{sup} = 72,4 \text{ mN.m}^{-1}$ ).



Além disso, a concentração de MBs e NBs aumenta com a redução da tensão superficial do líquido (Figura 5), de acordo com os estudos de Takahashi et al., (1979), sobre a "energia" mínima ( $\Delta F$ ) necessária para a formação de bolhas (equação 1),

$$\Delta F = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_{sat} - P_o)^2} \quad (1)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido, e  $P_o$  é a pressão atmosférica.

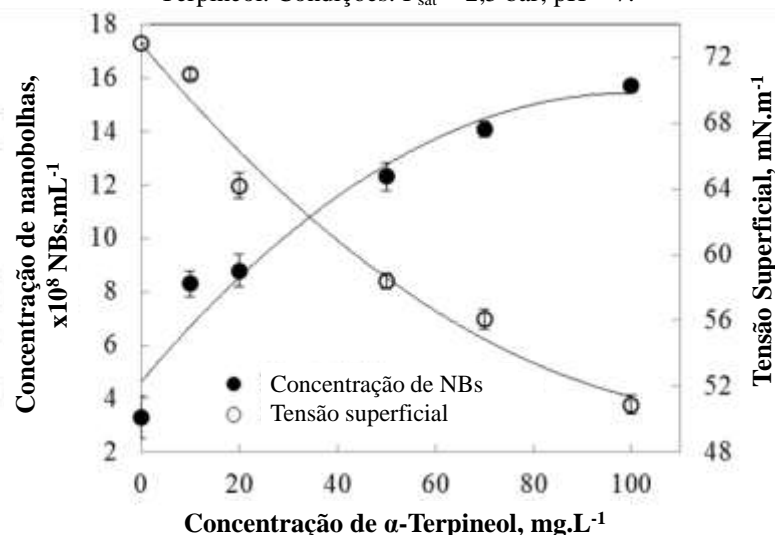
Deste modo, determinada quantidade de energia tem de ser transferida para a fase líquida para formar bolhas por um fenômeno de cavitação. A redução da tensão superficial do líquido diminui a energia requerida para a formação de bolhas, assim como as forças de atrito líquido/sólido, aumentando a velocidade do fluxo de fluido e a cinética de formação de





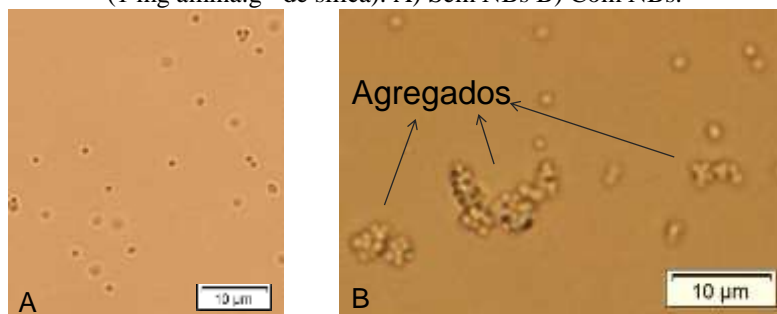
bolhas, por precipitação e nucleação, no constritor de fluxo. Na prática, a quantidade de MBs formadas numa  $P_{\text{sat}}$  de 3 bar ou inferior é muito pequena e, por esta razão, as unidades de FAD sempre operam a pressões superiores a 3 bar (Féris e Rubio, 1999; Rodrigues e Rubio, 2007).

Figura 5. Concentração de NBs e tensão superficial do líquido como uma função da concentração de  $\alpha$ -Terpineol. Condições:  $P_{\text{sat}} = 2,5$  bar; pH = 7.



Muitos autores (Fan et al., 2010; Sobhy e Tao, 2013; Calgaroto et al., 2015) sugeriram o efeito de agregação de partículas finas na presença de NBs, entre outros, como um mecanismo responsável pelo aumento da eficiência de recuperação de finos e ultrafinos em sistemas de flotação de minérios. Neste trabalho, imagens de microscópio revelaram a formação de agregados das partículas de sílica, na presença de NBs (Figura 7), validando experimentalmente e visualmente este efeito de agregação.

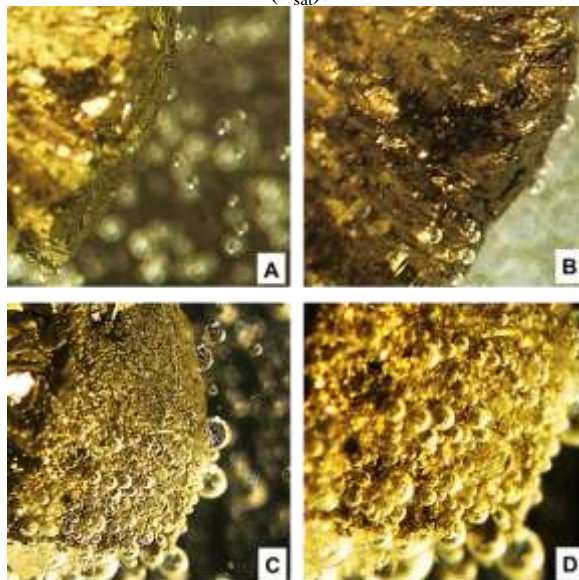
Figura 7. Imagens de microscópio de suspensões de sílica (0,1% de sólidos) condicionados com decil-éter-amina (1 mg amina. $\text{g}^{-1}$  de sílica). A) Sem NBs B) Com NBs.



A Figura 8 mostra a adesão de MBs na interface pirita/água, na presença e ausência de NBs e/ou  $\alpha$ -Terpineol. Os resultados mostraram que apenas algumas MBs aderem à pirita na ausência de  $\alpha$ -Terpineol e/ou NBs. Por outro lado, a população de MBs aumentou massivamente após o condicionamento da pirita com NBs e  $\alpha$ -Terpineol, validando dados que reportam a preferência de NBs por substratos hidrofóbicos, elevando a hidrofobicidade dos sólidos e a eficiência de adesão de bolhas de flotação. Outros resultados obtidos por nosso grupo de pesquisa indicaram a remoção de partículas de quartzo e de precipitados de amina (Calgaroto et al., 2015) por flotação com MBs e NBs. No primeiro caso as NBs aumentaram a recuperação das partículas finas de quartzo e no caso dos precipitados de aminas mostra-se o primeiro exemplo de flotação com NBs, demonstrando o potencial das NBs na flotação para remoção de sólidos suspensos e precipitados orgânicos, no tratamento de efluentes.



Figura 8. Imagens de interações entre partícula de pirita e MBs: A) Pirita em água DI; B) Pirita em solução de  $\alpha$ -Terpineol 100 mg.L<sup>-1</sup>; C) Pirita após condicionamento com NBs; D) Zoom da imagem C. Condições: MBs geradas em água DI, a pH 7 e 5 bar (P<sub>sat</sub>). NBs geradas em solução de  $\alpha$ -terpineol 100 mg.L<sup>-1</sup>, a pH 7 e 2,5 bar (P<sub>sat</sub>).



#### 4 Conclusões

Este trabalho é o primeiro relato de visualização bem-sucedida de nanobolhas-NBs em fase aquosa por microscopia óptica. Os resultados mostraram uma elevada geração de NBs na fase aquosa ( $1,6 \times 10^9$  NBs.mL<sup>-1</sup>) após a redução da tensão superficial da água para 49 mN.m<sup>-1</sup> empregando uma baixa pressão de saturação (2,5 bar). Desta forma, uma elevada concentração de NBs pode ser obtida com um menor gasto energético. Os estudos de interação de NBs com sistemas particulados (sólidos) demonstraram que as NBs causam um efeito de agregação de partículas finas e a hidrofobização de sólidos, podendo atuar como reagentes secundários em sistemas de flotação de minérios e de águas residuais com alto teor de sólidos suspensos. Acredita-se que este trabalho contribui fortemente para a compreensão das dispersões aquosas de NBs e cria novas oportunidades para a pesquisa básica e aplicações futuras na área ambiental.

#### 5 Agradecimentos

Os autores agradecem às instituições brasileiras de apoio a pesquisa (CNPq, Fapergs, e UFRGS). Agradecimentos especiais para a Prof. Adriana Pohlmann, do Departamento de Química da nossa UFRGS pela colaboração técnica e para os estudantes Luísa Heineck Neves, Luciana Tanabe, Rafaela Cazanova, Cláudio Backes e Henrique Oliveira e a Dra. Katia Wilberg por sua constante assistência cooperativa.

#### Referências

1. Agarwal, A., Ng, W.J., Liu, Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere* 84, (2011) 1175–1180.
2. Calgaroto, S., Wilberg, K.Q., Rubio, J. On the nanobubbles interfacial properties and future applications in flotation, *Miner. Eng.* 60 (2014) 33–40.
3. Calgaroto, S., Azevedo, A., Rubio, J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles, *Int. J. Miner. Process.* 137 (2015) 64–70.



4. Chan, C.W., Siqueiros, E., Ling-Chin, J., Royapoor, M., Roskilly, A. P. Heat utilization technologies: A critical review of heat pipes. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, (2015) 615–627.
5. Ebina, K., Shi, K., Hirao, M., Hashimoto, J., Kawato, Y., Kaneshiro, S. Oxygen and air nanobubble water solution promote the growth of plants, fishes, and mice., *PLoS One.* 8 (2013) e65339.
6. Fan, M., Tao, D., Honaker, R., Luo, Z. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part II): fundamental study and theoretical analysis, *Min. Sci. Technol.* 20 (2010) 159–177.
7. Féris, L.A., Rubio, J. Dissolved air flotation (DAF) performance at low saturation pressures, *Filtr. Sep.* 36 (1999) 61–65.
8. Hampton, M. A., Nguyen, A. V. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. *Adv. Colloid Interface Sci.* 154, (2010) 30–55.
9. Liu, S., Kawagoe, Y., Makino, Y., Oshita, S. Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: The basis for peculiar properties of water containing nanobubbles, *Chem. Eng. Sci.* 93 (2013) 250–256.
10. Liu, S., Kawagoe, Y., Makino, Y., Oshita, S. Effects of nanobubbles on the physicochemical properties of water: The basis for peculiar properties of water containing nanobubbles, *Chem. Eng. Sci.* 93 (2013) 250–256.
11. Lukianova-Hleb, E.Y., Mutonga, M.B.G., Lapotko, D.O. Cell-specific multifunctional processing of heterogeneous cell systems in a single laser pulse treatment. *ACS Nano* 6, (2012) 10973–10981.
12. Oh, S.H., Han, J.G., Kim, J.-M. Long-term stability of hydrogen nanobubble fuel, *Fuel.* 158 (2015) 399–404.
13. Rodrigues, R.T., Rubio, J. DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry, *Int. J. Miner. Process.* 82 (2007) 1–13.
14. Sobhy, A., Tao, D. Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals, *Int. J. Miner. Process.* 124 (2013) 109–116.
15. Sobhy, A., Tao, D. High-Efficiency Nanobubble Coal Flotation, *Int. J. Coal Prep. Util.* 33 (2013) 242–256.
16. Takahashi, T., Miyahara, T., Mochizuki, H. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation, *J. Chem. Eng. Japan.* 12 (1979) 275–280.
17. Tasaki, T., Wada, T., Baba, Y., Kukizaki, M. Degradation of surfactants by an integrated nanobubbles/vuv irradiation technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 4237–4244.
18. Ushida, A., Hasegawa, T., Takahashi, N., Nakajima, T., Murao, S., Narumi, T. Effect of mixed nanobubble and microbubble liquids on the washing rate of cloth in an alternating flow, *J. Surfactants Deterg.* 15 (2012) 695–702.
19. Ushikubo, F.Y., Furukawa, T., Nakagawa, R., Enari, M., Makino, Y., Kawagoe, Y. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 361 (2010) 31–37.
20. Ushikubo, F.Y., Furukawa, T., Nakagawa, R., Enari, M., Makino, Y., Kawagoe, Y. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 361 (2010) 31–37.
21. Yamasaki, K., Sakata, K., Chuhjoh, K., 2010. (12) United States Patent. US 7,641,798.
22. Zimmerman, W.B., Tesar, V., Bandulasena, H.C.H. Towards energy efficient nanobubble generation with fluidic oscillation, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 16 (2011) 350–356.