

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Anselmo Soeiro Pereira

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA EM  
ESCOAMENTOS TURBULENTOS COM REDUÇÃO DE ARRASTE EM UMA  
GEOMETRIA ROTATIVA: EFEITOS DE NÚMERO DE REYNOLDS,  
CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLECULAR, TEMPERATURA E DIFERENTES  
POLÍMEROS.**

VITÓRIA

2012

ANSELMO SOEIRO PEREIRA

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA EM  
ESCOAMENTOS TURBULENTOS COM REDUÇÃO DE ARRASTE EM UMA  
GEOMETRIA ROTATIVA: EFEITOS DE NÚMERO DE REYNOLDS,  
CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLECULAR, TEMPERATURA E DIFERENTES  
POLÍMEROS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

VITÓRIA

2012

ANSELMO SOEIRO PEREIRA

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA EM  
ESCOAMENTOS TURBULENTOS COM REDUÇÃO DE ARRASTE EM UMA  
GEOMETRIA ROTATIVA: EFEITOS DE NÚMERO DE REYNOLDS,  
CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLECULAR, TEMPERATURA E DIFERENTES  
POLÍMEROS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em 25 de maio de 2012.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Edson José Soares - Orientador**  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Edvaldo Sabadini - Membro Externo**  
Universidade Estadual de Campinas

---

**Prof. Roney Leon Thompson - Membro Interno**  
Universidade Federal Fluminense

VITÓRIA

2012

*”Esse negócio de entender de uma coisa,  
tem que amar.  
Quando você ama, isso cria uma capacidade.  
Você se interessa pela coisa,  
você começa a olhar.”*  
*Tom Jobim*

À minha esposa e aos meus pais.

# Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida, por iluminar meus passos e por me cercar de pessoas maravilhosas que me ajudam a seguir em frente.

Agradeço a minha esposa, Camila Brito Borgo, todo o amor nesses doze anos de cumplicidade, me ensinando, incentivando, compreendendo, dividindo choros e alegrias, sendo meu porto seguro. Agradeço também ao seus pais, Darcy José Borgo e Miriam Laurentina Brito, por todo o carinho e a confiança.

Agradeço a minha família, que é meu alicerce, em especial aos meus pais, Anselmo Raasch Pereira e Euzimar Soeiro Pereira, meus maiores mestres, e a minha irmã, Letícia Soeiro Pereira, fontes inesgotáveis de amor, carinho, força e integridade.

Agradeço ao professor, orientador e amigo, Edson José Soares, pela preocupação com minha formação, pelo respeito, pelo incentivo, por ter estado sempre disponível e, acima de tudo, pela confiança depositada em mim ao longo desses cinco anos de convivência. Agradeço as oportunidades que me proporcionou: a prática da engenharia, a docência, os treinamentos técnicos e o doutorado. Foi uma honra! Que essa amizade dure mais cinco vezes cinco anos e que possamos encarar, lado a lado, muitos outros desafios.

Agradeço ao professor e amigo Márcio Ferreira Martins e a sua esposa, Fabienne Silva Costa, minha amiga, os momentos maravilhosos que dividimos desde que retornaram ao Brasil e todo o apoio nos mais variados assuntos e desafios. Vocês são pessoas maravilhosas!

Agradeço ao professor Rogério Ramos o espaço disponibilizado no Laboratório de Máquinas de Fluxos e por sempre ter estado disponível para conversas relacionadas à engenharia, me auxiliando diante das dúvidas e me contagiando com todo seu respeito pela profissão.

Agradeço ao professor Roney Leon Thompson a preciosa ajuda em diversos momentos deste trabalho.

Agradeço ao professor Gilmar Mompean a disponibilidade para discussões relacionadas a este trabalho e a acolhida na Escola Politécnica de Lille.

Agradeço aos professores dos quais fui aluno ao longo da pós-graduação, valorosos educadores que contribuíram fortemente para minha formação.

Agradeço ao professor José Joaquim Conceição Soares Santos e a colega Meyre Marques, pela recepção no PRH-29, a compreensão diante de minhas dificuldades e o incentivo.

Agradeço ao engenheiro eletricitista Leonardo Pereira Bastos a grande ajuda e o indispensável suporte técnico na construção da bancada experimental para a análise da redução de arraste em escoamentos em dutos.

Agradeço ao meu grande amigo Ramon Silva Martins a parceria incondicional! Um irmão, que me ajuda a crescer diariamente. Agradeço também aos seus pais, Wildo Martins e Lucila Moraes Silva, o carinho de sempre.

Agradeço aos amigos Enzo Coppi, Fábio Corrêa, Isabela Seccato, Janaína Vazzoler e Paulo Vitor Calmon, irmãos de fé, pessoas iluminadas, seres musicais, que quero ter sempre ao meu lado.

Agradeço aos amigos Barbara Marie Coué, Francis Juif e sua esposa Etelvina Nunes Acello, o grande apoio, o incentivo e os ensinamentos.

Agradeço aos amigos e colegas de mestrado, em especial a Marco Aurélio Bazelatto Zanoni, a prazerosa convivência.

Agradeço às funcionárias e colegas da secretaria do programa de pós-graduação, Maria José dos Santos e Andréia Eyng, a atenção e a gentileza.

Agradeço à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a Petrobras, em especial ao programa PRH-29, pela bolsa de estudos e pela oportunidade de desenvolver este trabalho no Laboratório de Reologia da Universidade Federal do Espírito Santo.

## Resumo

A redução de arraste por injeção de polímeros de alto peso molecular em escoamento turbulento é um importante fenômeno que tem recebido a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. Porém, a eficiência de tais aditivos não é constante. A turbulência degrada o polímero, diminuindo a capacidade de redução o arraste. Recentemente, o fenômeno de degradação tem recebido uma merecida atenção na literatura e vários estudos dos efeitos de concentração, massa molecular, número de Reynolds e temperatura no mecanismo físico da degradação estão disponíveis. Contudo, tais parâmetros não são ainda suficientemente explorados e seus efeitos sobre o mecanismo de degradação carecem de estudos. Investiga-se no presente trabalho o fenômeno de degradação molecular em soluções aquosas de três diferentes polímeros: óxido de polietileno (PEO), poliacrilamida (PAM) e goma xantana (XG). Uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla é utilizada. A dependência das cisões poliméricas em relação à massa molecular, concentração, temperatura e número de Reynolds é analisada ao longo de uma extensa faixa desses parâmetros. Os principais resultados são ilustrados em termos do coeficiente de redução de arraste,  $DR$ . Os testes são realizados com vistas nas variações de  $DR$  ao longo do tempo, em especial nos primeiros instantes de experimento. Inicialmente, nota-se que  $DR$  assume valores negativos devido ao aumento de viscosidade extensional decorrente do esticamento abrupto dos polímeros. Após atingir um valor mínimo,  $DR$  passa a aumentar em resposta à acomodação das estruturas turbulentas, atingindo um valor máximo. Por fim,  $DR$  torna a diminuir como consequência das cisões moleculares, até assumir um valor assintótico. Visando-se quantificar a degradação, os resultados são reapresentados em termos do coeficiente de redução de arraste relativo,  $DR'$ , definido como a razão entre as reduções de arraste instantânea e máxima observada ao longo de um teste. Propõe-se, por fim, uma equação de  $DR'$  em função do tempo, considerando o número de Reynolds, a concentração, a massa molecular e a temperatura.

# Abstract

The drag reduction by high molecular weight polymer in a turbulent flow is an important phenomenon that has received the attention of a number of researchers in the last years. However, the efficiency of those additives is not constant. Turbulence degrades the polymer, decreasing their ability to reduce drag. Recently, this degradation phenomenon has received its deserved attention in the literature and investigations that take into account the effect of concentration, molecular weight, Reynolds number, and temperature on the physical mechanism of degradation can be found. However, these parameters have not yet been explored in very wide ranges. In the present work we investigate this degradation phenomenon using aqueous solutions of three different polymers, polyacrylamide (PAM), polyethylene oxide (PEO) and xanthan gum (XG) in a cylindrical double gap rheometer device. The dependence of degradation on molecular weight, concentration, temperature, and Reynolds number is analysed for a wide range of these parameters. Our main results are displayed in terms of drag reduction ( $DR$ ). All tests are performed to compute  $DR$  for a long period of time including the values obtained from the very beginning of the process. Initially,  $DR$  presents negative values due to gain of extensional viscosity caused by polymer stretching. After reaching a minimum value,  $DR$  increases in response to the development of turbulent structures, achieving a maximum value. Finally,  $DR$  decreases as a result of polymer scissions, attaining an asymptotic value. In order to quantify the degradation, we also display the results using a relative drag reduction quantity,  $DR'$ , defined as the ratio of the current drag reduction to the maximum one obtained for a non-degraded solution. We propose an alternative decay function that relates  $DR'$  as a function of the Reynolds number, concentration, molecular weight, and temperature.

# Lista de Figuras

1.1	(A) Polimerização do óxido de etileno. (B) Estiramento e relaxamento dos polímeros. . . . .	25
1.2	Ilustração dos contornos que delimitam a redução de arraste por injeção de polímeros. . . . .	26
1.3	Esticamento e cisão de uma macromolécula em um escoamento turbulento. . . . .	28
1.4	Desenho esquemático da geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla. . . . .	31
2.1	Reômetro comercial, modelo HAAKE MARS II, fabricado pela Thermo Scientific. . . . .	34
2.2	Desenhos esquemáticos das geometrias utilizadas no presente trabalho. (A) Geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla. (B) Geometria do tipo Taylor-Couette. . . . .	35
2.3	Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados: (A) PEO; (B) PAM; (C) XG. . . . .	38
2.4	Tempo necessário à difusão natural dos polímeros em água deionizada. . . . .	40
2.5	Viscosidade cisalhante das soluções poliméricas em função da concentração, da massa molecular e da temperatura. . . . .	41
2.6	Módulos de Armazenamento e Perda das soluções de 10000 ppm de PEO e PAM. . . . .	42
3.1	(A) Viscosidade Cisalhante Nominal da água deionizada, em função da rotação do rotor, $n$ (dada em revoluções por minuto). (B) Coordenadas de Prandtl-von Karman - Fator de atrito de Fanning, $f$ , em função do número de Reynolds, $Re$ . . . . .	44
3.2	Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. (A) Resultados obtidos na geometria com fenda dupla. (B) Resultados obtidos na geometria Taylor-Couette. . . . .	47

3.3	Efeito de concentração no fator de atrito de Fanning em função do número de Reynolds. O rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos. Os testes são realizados mantendo-se fixas a massa molecular e a temperatura. Resultados com PEO (A), PAM (B) e XG (C). . . . .	48
3.4	Efeito de variação de massa molecular do PEO no fator de atrito de Fanning em função do número de Reynolds. O rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos. Os testes são realizados mantendo-se fixas a concentração (25 ppm) e a temperatura (25°C). . . . .	49
3.5	Redução de arraste em função da concentração polimérica, com diferentes polímeros e massas moleculares, fixando-se o número de Reynolds e a temperatura em 1600 e 25°C, respectivamente. . . . .	50
3.6	Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste com solução de PEO, 100 ppm e $5,0 \times 10^6$ g/mol. A temperatura de teste é mantida a 25°C. . . . .	52
3.7	Redução de arraste em função do número de ciclos de teste. . . . .	54
3.8	Variação do tempo de resistência, $t_r$ , nas soluções de PEO, em função do número de Reynolds. . . . .	55
3.9	Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste com soluções de PAM, 17,5 ppm e $5,0 \times 10^6$ g/mol. A temperatura de teste é mantida a 25°C. . . . .	56
3.10	Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste com soluções de XG, 50 ppm e $2,0 \times 10^6$ g/mol. A temperatura de teste é mantida a 25°C. . . . .	57
3.11	Efeitos de concentração na redução de arraste com soluções de PEO, $5,0 \times 10^6$ g/mol. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e 25°C, respectivamente. . . . .	59
3.12	Variação do tempo de resistência, $t_r$ , nas soluções de PEO, em função da concentração polimérica. . . . .	60
3.13	Efeitos de concentração na redução de arraste com soluções de PAM, $5,0 \times 10^6$ g/mol. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e 25°C, respectivamente. . . . .	62
3.14	Efeitos de concentração na redução de arraste com soluções de XG, $2,0 \times 10^6$ g/mol. O Número de Reynolds e a temperatura foram fixados em 1360 e 25°C, respectivamente. . . . .	63

3.15	Efeitos de massa molecular na redução de arraste com soluções de PEO, 50 ppm. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e 25°C, respectivamente. . . . .	65
3.16	Variação do tempo de resistência, $t_r$ , nas soluções de PEO, em função da concentração polimérica. . . . .	66
3.17	Variação do tempo de resistência, $t_r$ , nas soluções de PEO e PAM, em função da massa molecular. . . . .	67
3.18	Efeitos de temperatura na redução de arraste com soluções de PEO, 100 ppm e $5,0 \times 10^6$ g/mol. O número de Reynolds é mantido fixo e igual 1360. . . . .	68
3.19	Variação do tempo de resistência, $t_r$ , nas soluções de PEO, em função da temperatura. . . . .	70
3.20	Efeitos de temperatura na redução de arraste com soluções de PAM, 10 ppm e $5,0 \times 10^6$ g/mol. O número de Reynolds é mantido fixo e igual 1360. . . . .	71
3.21	Efeitos de temperatura na redução de arraste com soluções de XG, 50 ppm e $2,0 \times 10^6$ g/mol. O número de Reynolds é mantido fixo e igual 1360. . . . .	72
3.22	Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste relativa com soluções de PEO. Os experimentos são realizados fixando-se a concentração (100 ppm), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ g/mol) e a temperatura (25°C). . . . .	74
3.23	Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste relativa com soluções de PAM. Os experimentos são realizados fixando-se a concentração (17,5 ppm), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ g/mol) e a temperatura 25°C. . . . .	74
3.24	Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste relativa com soluções de XG. Os experimentos são realizados fixando-se a concentração (50 ppm), a massa molecular ( $2,0 \times 10^6$ g/mol) e a temperatura 25°C. . . . .	75
3.25	Efeitos de concentração na redução de arraste relativa com soluções de PEO. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ g/mol) e a temperatura 25°C. . . . .	76
3.26	Efeitos de concentração na redução de arraste relativa com solução de PAM. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ g/mol) e a temperatura 25°C. . . . .	77
3.27	Efeitos de concentração na redução de arraste relativa com soluções de XG. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $2,0 \times 10^6$ g/mol) e a temperatura 25°C. . . . .	77

3.28	Efeitos de massa molecular na redução de arraste relativa. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (50 ppm) e temperatura 25°C. . . . .	79
3.29	Efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de PEO. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (100 ppm) e a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ g/mol). . . . .	80
3.30	Efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de PAM. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (10 ppm) e a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ g/mol). . . . .	81
3.31	Efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de XG. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (50 ppm) e a massa molecular ( $2,0 \times 10^6$ g/mol). . . . .	81
3.32	Comparação entre os resultados experimentais (símbolos) e o modelo de degradação proposto (linhas). . . . .	83



# Nomenclatura

FEPE-P	<i>Finitely Extensible Nonlinear Elastic - Peterlin</i>
GPC	cromatografia de permeação em gel
PAM	poliacrilamida
PEO	óxido de polietileno
XG	goma xantana
$a$	número de monômeros
$a_1$	constante do modelo de degradação ( $K^{-2}$ )
$a_2$	constante do modelo de degradação ( $K^{-1}$ )
$a_3$	constante do modelo de degradação
$a_4$	constante do modelo de degradação ( $\text{mol}^2/\text{s kg}^2$ )
$a_5$	constante do modelo de degradação ( $\text{mol}/\text{s kg}$ )
$a_6$	constante do modelo de degradação ( $1/\text{s}$ )
$a_7$	constante do modelo de degradação [ $(\text{mol}/\text{kg})^{0.145}$ ]
$a_8$	constante do modelo de degradação
$a_9$	constante do modelo de degradação ( $1/\text{K}$ )
$a_{10}$	constante do modelo de degradação ( $K^{-3/2}$ )

$a_{11}$	constante do modelo de degradação
$a_{12}$	constante do modelo de degradação (kg/mol)
$a_{dg}$	distância do rotor ao fundo do copo (geometria de fenda dupla) (m)
$a_{tc}$	distância do rotor ao fundo do copo (geometria Taylor-Couette) (m)
$c$	concentração polimérica (ppm)
$c^*$	concentração de <i>overlap</i> (ppm)
$DR$	coeficiente de redução de arraste $\equiv DR = 1 - f_p/f_0$
$DR_{assint}$	valor assintótico do coeficiente de redução arraste
$DR_{max}$	valor máximo do coeficiente de redução de arraste
$DR_{min}$	valor mínimo do coeficiente de redução arraste
$DR'$	coeficiente de redução de arraste $\equiv DR'(t) = DR(t)/DR_{max}$
$DR'_{assint}$	valor assintótico do coeficiente de redução de arraste relativo
$f$	fator de atrito de Fanning da solução $\equiv f = 2\tau/\rho u^2$
$f_0$	fator de atrito de Fanning do solvente
$\bar{h}$	espaçamento médio entre as paredes do copo e do rotor (m)
$k$	constante de Boltzmann
$K$	fator geométrico
$l$	comprimento do rotor (geometria com fenda dupla) (m)
$L$	comprimento do rotor (geometria Taylor-Couette) (m)
$M_v$	peso molecular viscosimétrico médio (Kg/mol)
$MDR$	máxima redução de arraste possível (Lei de Virk)

$n$	rotação (rpm)
$q$	comprimento da macromolécula (m)
$q_0$	comprimento inicial da macromolécula (m)
$q_{assint}$	comprimento assintótico da macromolécula (m)
$q_{max}$	comprimento máximo da macromolécula (m)
$\bar{R}$	raio médio (m)
$R_1$	raio interno do copo (geometria com fenda dupla) (m)
$R_2$	raio interno do rotor (geometria com fenda dupla) (m)
$R_3$	raio externo do rotor (geometria com fenda dupla) (m)
$R_4$	raio externo do copo (geometria com fenda dupla) (m)
$R_a$	raio do copo (geometria Taylor-Couette) (m)
$R_i$	raio do rotor (geometria Taylor-Couette) (m)
$Re$	número de Reynolds $\equiv Re = \rho \bar{h} u / \eta$
$Re_c$	número de Reynolds crítico
$t$	tempo (s)
$t_d$	tempo de desenvolvimento (s)
$t_r$	tempo de resistência (s)
$t_z$	tempo de relaxação do polímero (s)
$T$	temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_a$	número de Taylor $\equiv Ta = \bar{R} \bar{h}^3 \omega^2 / \nu^2$

$T_{abs}$	temperatura absoluta (K)
$T_c$	temperatura crítica ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_{dg}$	torque na geometria com fenda dupla (N m)
$T_{tc}$	torque na geometria Taylor-Couette (N m)
$u$	velocidade linear média (m/s)
$U^+$	velocidade média normalizada
$We_w$	número de Weissenberg local $\equiv We_w = t_z \tau_w / \eta$
$X$	grau de polimerização
Símbolos Gregos	
$\alpha$	parâmetro do modelo de degradação (1/s)
$\beta$	parâmetro do modelo de degradação
$\gamma$	parâmetro do modelo de degradação
$\dot{\gamma}$	taxa de deformação (1/s)
$\dot{\gamma}_e$	taxa de deformação extensional (1/s)
$\delta$	razão entre os raios da geometria com fenda dupla
$\eta$	viscosidade cisalhante da solução (Pa s)
$[\eta]$	viscosidade intrínseca (dL/g)
$\eta_e$	viscosidade extensional da solução (Pa s)
$\tau$	tensão de cisalhamento nominal (Pa)
$\tau_w$	tensão de cisalhamento na parede (Pa)
$\nu$	viscosidade cinemática da solução ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\omega$	velocidade angular (rad/s)

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>21</b>
1.1 Motivação . . . . .	21
1.2 Estado da Arte . . . . .	23
1.3 Caracterização do Problema . . . . .	31
<b>2 Metodologia Experimental</b>	<b>33</b>
2.1 Equipamentos Utilizados . . . . .	33
2.2 Células de Teste . . . . .	35
2.3 Descrição dos Experimentos Realizados . . . . .	37
2.4 Preparo e Caracterização das Soluções Poliméricas . . . . .	38
<b>3 Resultados</b>	<b>43</b>
3.1 Resultados preliminares . . . . .	43
3.2 Efeitos de concentração e massa molecular no fator de atrito de Fanning . . . . .	47
3.3 Efeitos de número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura no coeficiente de redução de arraste . . . . .	51
3.3.1 Efeitos de número de Reynolds no coeficiente de redução de arraste . . . . .	51
3.3.2 Efeitos de concentração no coeficiente de redução de arraste . . . . .	58
3.3.3 Efeitos de massa molecular no coeficiente de redução de arraste . . . . .	64

3.3.4	Efeitos de temperatura no coeficiente de redução de arraste . . . . .	67
3.4	Efeitos de número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura no coeficiente de redução de arraste relativo . . . . .	73
3.4.1	Efeitos de número de Reynolds no coeficiente de redução de arraste relativo . . . . .	73
3.4.2	Efeitos de concentração no coeficiente redução de arraste relativo . . .	75
3.4.3	Efeitos de massa molecular no coeficiente redução de arraste relativo . . .	78
3.4.4	Efeitos de temperatura no coeficiente redução de arraste relativo . . . .	79
3.4.5	Função de decaimento para o ajuste do coeficiente de redução de arraste relativo . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Comentários Finais</b>	<b>85</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>87</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

A adição de poucas partes por milhão de polímeros de alto peso molecular em escoamentos turbulentos pode proporcionar uma significativa redução de arraste. Esse fenômeno primeiramente reportado por Toms [1], conhecido como redução de arraste por injeção de aditivos, possui grande relevância em engenharia devido as suas aplicações práticas. Entre essas aplicações, destaca-se a diminuição do consumo de energia em sistemas de transporte de óleo. O principal exemplo é o óleo-duto conhecido como "Trans-Alasca Pipe Line", de aproximadamente 1300 Km de extensão, onde aditivos, mais especificamente, poliolefinas são injetadas em 12 diferentes estações de bombeamento, obtendo-se uma redução de cerca de 40% do fator de atrito, como ressaltam Burger e Chorn [2]. A redução de arraste por injeção de aditivos é, também, empregada com sucesso em sistemas de transporte de água, suspensões e lamas [3], prevenção de cavitação e supressão de ruídos em turbobombas [4], redução do consumo de energia em sistemas térmicos [5] e para aumentar a velocidade de embarcações [6]. Fabula [7] destaca que bombeiros novaiorquinos utilizam pequenas quantidades de óxido de polietileno para aumentar o alcance de jatos d'água durante combates a incêndios. Greene e coautores [8] reportam aplicações biomédicas da técnica e exaltam seu potencial na prevenção de aterosclerose (condição caracterizada pela perda de elasticidade dos vasos sanguíneos decorrente da deposição de placas de gordura [9]) e hemólise (morte ou destruição das células vermelhas do sangue [9]).

Em face do grande número de aplicações, nos últimos 60 anos, o fenômeno tem despertado o interesse de vários pesquisadores. Contudo, apesar dos notáveis avanços, muitas questões carecem de investigação. O principal desafio consiste na compreensão das complexas interações entre as cadeias poliméricas e os vórtices turbulentos. Tais interações são responsáveis pela manifestação do fenômeno e pelos níveis de redução de arraste apreciados. Porém, a eficiência dos aditivos não é constante. Os vórtices turbulentos, embora sejam destruídos pelos polímeros, também são responsáveis por degradá-los, reduzindo a eficiência dos aditivos. Sendo a degradação polimérica resultante da interação mecânica entre macromoléculas e vórtices turbulentos, a compreensão do mecanismo de cisão molecular é de fundamental importância na elaboração de teorias consistentes a respeito da redução de arraste, bem como na fabricação de redutores capazes de conciliar eficiência e resistência.

Na literatura muitos trabalhos são dedicados à análise experimental da degradação polimérica em escoamentos turbulentos em diferentes geometrias, tais como dutos, canais (tubos de seção transversal retangular), placas planas e cilindros e discos rotativos. Sabe-se que, assim como a redução de arraste, as cisões macromoleculares são fortemente influenciadas pelas características físico-químicas dos polímeros, qualidade do solvente, concentração, massa molecular, temperatura e intensidade turbulenta. Contudo, tais fatores não são ainda suficientemente explorados e seus efeitos sobre o mecanismo de degradação demandam estudos.

O presente trabalho faz uma abordagem experimental da degradação polimérica em escoamentos turbulentos com redução de arraste em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga acoplada a um reômetro. Os testes são realizados utilizando-se soluções aquosas de óxido de polietileno, poliacrilamida e goma xantana. Os efeitos da variação do número de Reynolds, da concentração, da massa molecular média e da temperatura sobre diferentes aspectos do problema são analisados, tais como o início da redução de arraste ("onset"), o coeficiente de redução de arraste em função do tempo e a redução de arraste relativa. Propõe-se, ainda, uma equação de decaimento em função dos parâmetros estudados para ajuste dos resultados obtidos.

## 1.2 Estado da Arte

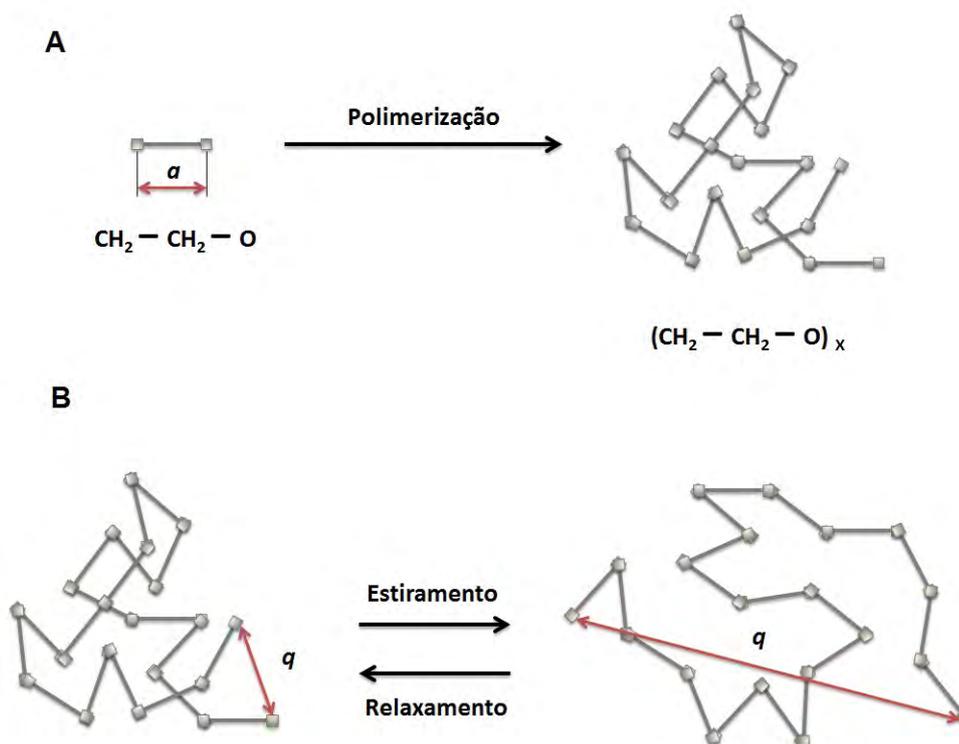
O estudo experimental e numérico da redução de arraste em escoamentos turbulentos por injeção de aditivos tem despertado muito o interesse dos pesquisadores nos últimos 60 anos. Apesar dos extraordinários avanços, não há, ainda, um consenso em torno do mecanismo de interação entre as cadeias poliméricas e as estruturas turbulentas. A degradação, fenômeno importante no mecanismo de redução de arraste, tem sido abordada, predominantemente, de forma experimental.

Deve-se a Toms [1] o primeiro trabalho científico dedicado à análise da redução de arraste por injeção de aditivos. Em um estudo experimental utilizando dutos de paredes lisas, o autor observa que o aumento da concentração de polimetilmetacrilato em monoclorobenzeno eleva consideravelmente a vazão volumétrica da solução, mantendo-se fixo o gradiente de pressão ao longo da tubulação. Toms relata que o fenômeno é observado em escoamentos turbulentos e intensificado com o aumento do número de Reynolds. Os trabalhos que sucedem os primeiros estudos de Toms logo fornecem evidências de que a redução de arraste resulta das interações dinâmicas entre polímeros e vórtices turbulentos. Dois resultados básicos sustentam a conclusão. O primeiro indica que nenhuma alteração significativa no fator de atrito (ou em quaisquer outras características do escoamento) é observada em escoamento laminar em dutos. O segundo ressalta que, fixando-se o diâmetro da tubulação, o número de Reynolds,  $Re$ , para o qual a redução de arraste é inicialmente observada depende do número de monômeros (unidades estruturais poliméricas) nas macromoléculas. Uma vez que a dinâmica da turbulência está fundamentalmente associada a  $Re$ , como afirmam Tennekes e Lumley [10], e a dinâmica polimérica está essencialmente relacionada ao número de monômeros, como sustentam Bird e coautores [11], tais resultados indicam uma relação íntima entre macromoléculas e turbulência.

De modo geral, as teorias com relação ao mecanismo de redução de arraste se dividem em duas classes baseadas no esticamento dos polímeros no escoamento. A primeira classe, proposta por Lumley [12] e sustentada por Ryskin [13], é fundamentada em efeitos viscosos e a segunda classe, proposta por Tabor e de Gennes [14], se baseia em efeitos elásticos. Segundo a teoria viscosa de Lumley [15], as macromoléculas são inicialmente esticadas fora da subcamada viscosa, em uma região do escoamento conhecida como subcamada de transição (onde as tensões viscosas e turbulentas são relevantes). Os vórtices dessa região são considerados aptos a esticar

as macromoléculas completamente, o que aumenta significativamente a viscosidade extensional da solução. O autor considera que aumento da viscosidade extensional suprime as flutuações turbulentas (responsáveis pela dissipação de energia), aumentando a espessura da subcamada de transição em direção ao centro do duto e, conseqüentemente, diminuindo o atrito. Na segunda classe de teoria, proposta por Tabor e de Gennes [14], a redução de arraste ocorre em escalas de turbulência maiores que as escalas de Kolmogorov, quando a energia armazenada pelos polímeros parcialmente esticados pelos vórtices é comparável a energia cinética turbulenta da subcamada viscosa. A cascata de Kolmogorov é, então, interrompida prematuramente pelas macromoléculas, o que impede que os vórtices se dividam em outros menores, responsáveis pela dissipação de energia, aumentando a espessura da subcamada de transição e diminuindo o arraste.

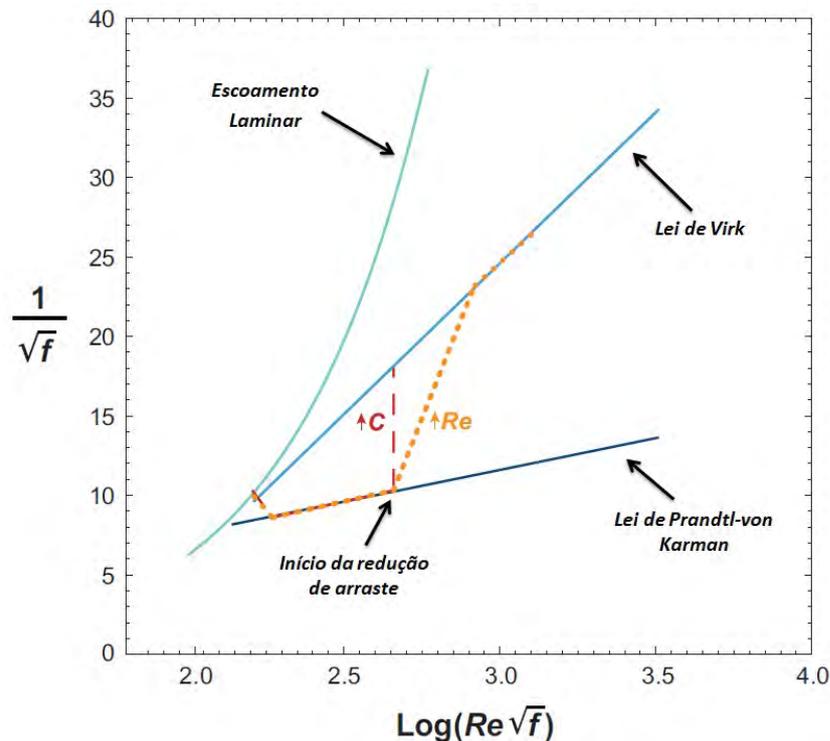
Um aspecto muito estudado do problema é o início da redução do arraste. Ele é criteriosamente analisado por Hershey e Zakin [16], que estudam escoamentos turbulentos de soluções poliméricas diluídas em dutos. É observado que o fenômeno se manifesta quando o tempo de relaxação do polímero,  $t_z$ , é maior ou igual ao tempo característico do escoamento,  $\frac{\eta}{\tau_w}$ , onde  $\eta$  representa a viscosidade cisalhante da solução e  $\tau_w$  representa a tensão de cisalhamento na parede da tubulação. De acordo com Zimm [17],  $t_z$  é o tempo médio necessário para que as macromoléculas retornem do estado esticado para o estado enovelado. A Figura 1.1.B ilustra os processos de esticamento e relaxamento polimérico. Segundo Flory [18], em polímeros de cadeias lineares e flexíveis diluídos em bom solvente, o tempo de relaxação pode ser aproximado por  $t_z \approx \frac{\eta(X^{3/5}a)^3}{kT_{abs}}$ , onde  $X$  é o número de monômeros que compõem a macromolécula,  $a$  é o comprimento de cada monômero,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T_{abs}$  é a temperatura absoluta da solução. A razão entre o tempo de relaxação e o tempo característico do escoamento é conhecida como número de Weissenberg local,  $We_w$ . Assim, de acordo com critério de tempo observado por Hershey e Zakin, o início da redução de arraste ocorre quando o número de Weissenberg local assume valor unitário,  $We_w = \frac{\tau_w(X^{3/5}a)^3}{kT_{abs}} \approx 1$ . No entanto, Nadolink [19] apresenta um contundente trabalho utilizando polímeros monodispersivos (que apresentam único valor de  $t_z$ , diferindo dos polidispersivos que apresentam uma distribuição de  $t_z$ ), no qual se observa claramente que o início da redução de arraste depende, também, da concentração polimérica, quantidade não contemplada pelo número de Weissenberg local. Tal resultado indica que o critério de tempo sugerido por Hershey e Zakin possui limitações.



**Figura 1.1:** (A) Polimerização do óxido de etileno. (B) Estiramento e relaxamento dos polímeros.

Uma questão do problema altamente importante diz respeito à máxima redução de arraste possível. Virk e coautores [20] realizam um notável estudo experimental empregando uma série de soluções poliméricas diluídas em escoamentos em dutos. Os autores observam que, fixando-se o número de Reynolds, o aumento da concentração,  $c$ , eleva os níveis de redução de arraste até um valor máximo possível,  $MDR$ , a partir do qual a solução é considerada saturada. Os valores de  $MDR$  são determinados pela Assíntota de Máxima Redução de Arraste, também chamada de Assíntota de Virk ou Lei de Virk. A Figura 1.2 ilustra a assíntota de máxima redução de arraste em coordenadas de Prandtl-von Karman. Fixando-se a concentração polimérica, o aumento de  $Re$  inicialmente eleva a redução de arraste ao longo de uma trajetória única dependente da concentração. Essa trajetória é alterada após certo número de Reynolds, indicando o ponto a partir do qual a curva de redução de arraste margeia a Lei de Virk. Os pesquisadores ainda reportam que a massa molecular média,  $M_v$ , desempenha papel importante no fenômeno, antecipando seu início e elevando os níveis de redução de arraste alcançados. As interpretações sobre a Assíntota de Virk se dividem entre as teorias viscosa e elástica. Os autores que utilizam a teoria viscosa, como Virk [21] e Screenivasan e White [22], sugerem

que a máxima redução de arraste possível ocorre quando os efeitos do esticamento polimérico atuam ao longo de todas as escalas do escoamento, fazendo com que a subcamada de transição ocupe toda a geometria. Pesquisadores que defendem a teoria elástica, como Warholic [23], Ptasinski [24] e Min et al. [25], argumentam que em regime de *MDR* as tensões de Reynolds são fortemente diminuídas e a turbulência passa a ser sustentada pelas flutuações das tensões poliméricas.

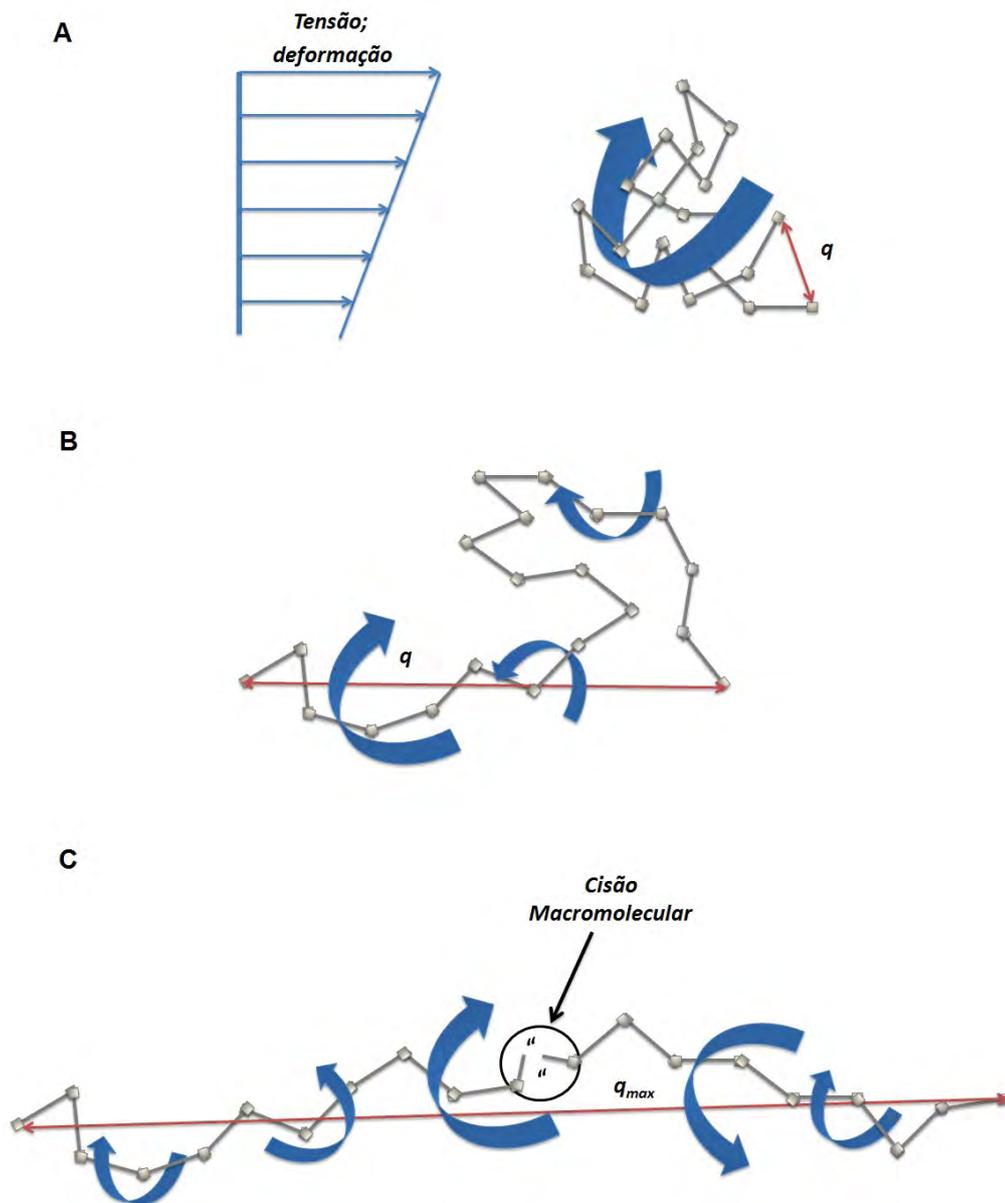


**Figura 1.2:** Ilustração dos contornos que delimitam a redução de arraste por injeção de polímeros.

Com o crescimento da capacidade de processamento computacional, vários pesquisadores têm utilizado simulação direta da turbulência para analisar o mecanismo da redução de arraste. Utilizando simulação numérica direta Dubief et al. [26] ilustram interessante correlação entre trabalho polimérico e estruturas turbulentas, analisando o escoamento de um fluido viscoelástico do tipo FENE-P ("Finitely Extensible Nonlinear Elastic - Peterlin") em um canal. Segundo os autores, as macromoléculas localizadas próximas às paredes do canal são puxadas por flutuações turbulentas até as subcamadas de transição e logarítmica, sendo esticadas durante o deslocamento. Posteriormente, as moléculas são reenviadas, pelos vórtices, às proximidades das pa-

redes, tornando a encolher. Basicamente, os polímeros extraem energia dos vórtices enquanto migram da parede às subcamadas adjacentes e devolvem a energia armazenada ao escoamento médio no movimento de retorno, caracterizando um ciclo de "estica-encolhe" que sustenta o fenômeno de redução de arraste. Tais interações entre energia turbulenta e deformações poliméricas são previamente teorizadas por Tabor e de Gennes [14]. Também através de uma abordagem numérica, Rudman e coautores [27] estudam o escoamento turbulento de fluidos pseudoplásticos em dutos. Nota-se uma expressiva redução de arraste, apesar do fluido simulado não apresentar características elásticas, o que sugere um efeito puramente viscoso na redução de arraste, como propõe Lumley [15]. L'vov et al. [28] propõem que o esticamento dos polímeros torna a viscosidade efetiva da solução variável ao longo do escoamento. Supõe-se que a viscosidade aumente linearmente a partir das paredes da geometria. Assumindo que, em condição de *MDR*, as tensões poliméricas dominam a transferência de momento (negligenciando as tensões de Reynolds), os autores derivam uma expressão de velocidade média normalizada,  $U^+$ , consistente com a Lei de Virk. Simulações numéricas diretas realizadas por De Angelis et al. [29] confirmam que o modelo de viscosidade variável proposto por L'vov e coautores é capaz de prever redução de arraste. White e Mungal [30], destacando importantes trabalhos, apresentam uma interessante revisão sobre os recentes avanços na investigação do mecanismo de redução de arraste.

Um aspecto fundamental do problema diz respeito ao mecanismo de degradação polimérica. Este mecanismo é extremamente complexo, envolvendo diferentes campos da ciência, como química, mecânica dos fluidos não newtonianos e turbulência. Merrill e Horn [31] estudam um escoamento extensional de soluções diluídas de poliestireno para analisar a degradação polimérica. Utilizando técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC - "Gel Permeation Chromatography") os autores constataam que as cisões poliméricas ocorrem próximas ao ponto médio de cada macromolécula. Horn e Merrill [32] analisam, ainda, a degradação em escoamentos turbulentos em dutos e, novamente, concluem que as cisões ocorrem preferencialmente no ponto médio das macromoléculas. Por fim, os pesquisadores sugerem que a degradação ocorre quando as cadeias poliméricas encontram-se esticadas e alinhadas com o escoamento. Essa hipótese está de acordo com a teoria viscosa de Lumley [15], que sustenta que a redução de arraste é causada pela supressão das flutuações turbulentas devido ao aumento da viscosidade extensional decorrente do esticamento das macromoléculas. A Figura 1.3 ilustra o processo de



**Figura 1.3:** Esticamento e cisão de uma macromolécula em um escoamento turbulento.

esticamento e cisão de uma macromolécula em um escoamento turbulento.

Paterson e Abernathy [33] estudam, analisando escoamentos turbulentos em dutos, os efeitos de concentração, massa molecular e número de Reynolds na degradação de soluções de óxido de polietileno. Os resultados são apresentados em coordenadas de Prandtl-von Karman. Constatase que o aumento da concentração e da massa molecular retardam o processo de degradação, aumentando o número de Reynolds crítico,  $Re_c$ , a partir do qual o fator de atrito se afasta da Lei de Virk. Em contrapartida, o aumento de  $Re$  acelera o processo de degradação. Esses resulta-

dos são confirmados por Moussa e Tiu [34], que realizam experimentos similares com diferentes polímeros e investigam, adicionalmente, os efeitos do solvente no mecanismo de degradação. É observado que as cisões macromoleculares são menos acentuadas em polímeros diluídos em bons solventes. Vanapalli e coautores [35] estudam experimentalmente o escoamento turbulento de soluções de óxido de polietileno e poliacrilamida em dutos. A degradação é analisada utilizando-se técnicas de GPC. Os autores monitoram a variação da distribuição de massa molecular, decorrente das cisões das cadeias poliméricas, ao longo do processo de degradação. Nota-se que a massa molecular média diminui com a degradação e a distribuição de massa molecular tende a uma configuração permanente após longo tempo de experimento. A partir desse instante, o coeficiente de redução de arraste se torna constante e nenhuma degradação adicional é observada. Hadri et al. [36] reportam os efeitos de temperatura sobre as cisões das macromoléculas em escoamentos turbulentos em dutos. Os resultados são apresentados em coordenadas de Prandtl-von Karman. Nota-se que a temperatura desempenha uma função complexa no processo de degradação, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. Abaixo de um determinado valor de temperatura considerado crítico,  $T_c$ , a degradação é retardada com o aumento de  $T$ . Por outro lado, em valores de  $T > T_c$ , o aumento da temperatura antecipa as cisões moleculares.

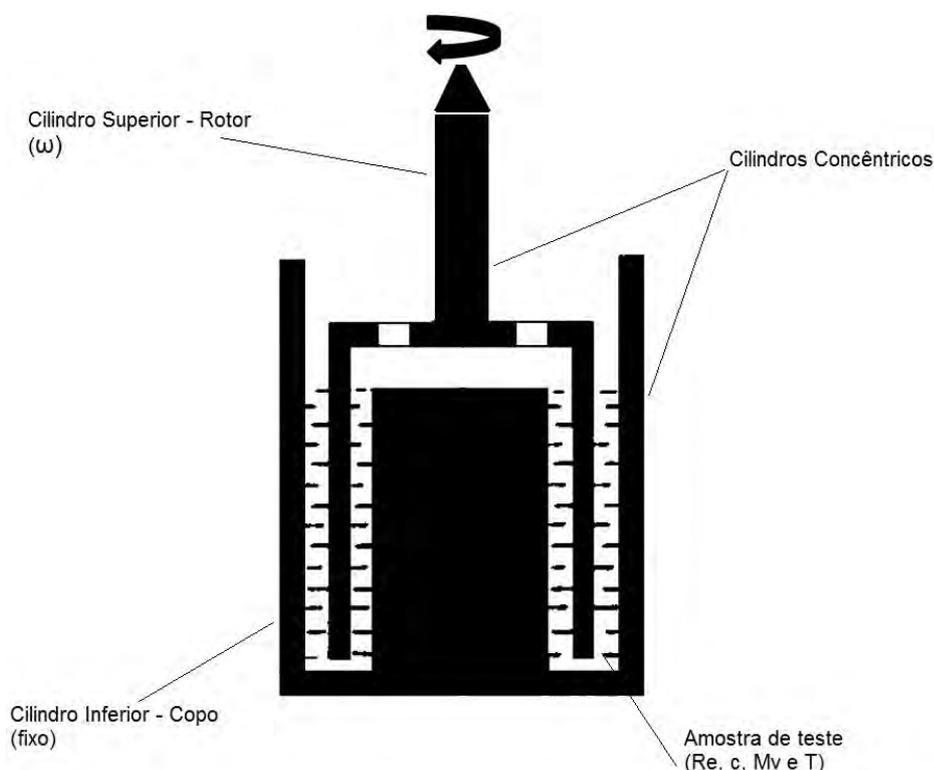
A análise experimental da degradação polimérica em dutos exige, de modo geral, elevado tempo de teste e volumes de amostras. Essas dificuldades são evitadas empregando-se geometrias rotativas. Choi et al. [37] utilizam discos rotativos na investigação dos efeitos da concentração e da massa molecular sobre a variação do coeficiente de redução de arraste relativo ao longo do tempo,  $DR'(t)$ . O referido coeficiente é definido pelos autores como a razão entre a redução de arraste em um instante qualquer e a redução de arraste inicial,  $DR'(t) = DR(t)/DR(t = 0)$ . Diferentes polímeros são empregados: óxido de polietileno, carboximetilcelulose e polissacarídeos. É observado que o aumento de  $c$  e  $M_v$  diminuem a degradação, mesma tendência constatada em dutos. Os pesquisadores reportam, ainda, que o coeficiente de redução de arraste relativo apresenta um decaimento exponencial, atingindo um valor assintótico após longo tempo de teste. Empregando uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla, Nakken et al. [38] investigam os efeitos da concentração e da massa molecular na degradação polimérica em soluções de poliolefinas em Varsol 80. Os principais resultados são apresentados em termos da viscosidade cisalhante nominal em função da rotação do rotor e do tempo de experimento. Nota-se que o processo de cisão macromolecular tende a um regime permanente a partir do qual nenhuma degradação adicional é observada e a distribuição

de massa molecular supostamente permanece constante. Essa hipótese é confirmada por Lee et al. [39], que, utilizando cromatografia, estudam a variação da distribuição de massa molecular em soluções de poli-isobutileno em querosene degradadas em um escoamento turbulento entre discos rotativos. Kalashnikov [40] aborda de forma experimental os efeitos do número de Reynolds sobre a variação do coeficiente de redução de arraste relativo em função do tempo. O escoamento turbulento de diferentes polímeros se desenvolve em uma geometria do tipo Taylor-Couette. Os resultados mostram que a degradação polimérica não se manifesta instantaneamente, sendo necessário um determinado tempo em escoamento para que as cisões macromoleculares se tornem relevantes. Nota-se, ainda, que o referido tempo é uma função decrescente do número de Reynolds, uma vez que o aumento de  $Re$  intensifica a degradação.

Apesar dos relevantes avanços no estudo da degradação polimérica em escoamentos turbulentos com injeção de aditivos, muitos aspectos do problema são insuficientemente explorados. A contribuição deste trabalho é o estudo experimental dos efeitos de número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura sobre a degradação polimérica ao longo do tempo, destacando o fenômeno nos instantes iniciais do problema. Os testes são realizados em uma ampla faixa de  $Re$ ,  $c$ ,  $M_v$  e  $T$ . Três diferentes polímeros são analisados: óxido de polietileno, poliacrilamida e goma xantana.

### 1.3 Caracterização do Problema

O presente trabalho estuda experimentalmente a degradação polimérica em escoamentos turbulentos com redução de arraste. Os experimentos são realizados em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla. Esta geometria é conectada a um reômetro assistido por computador e equipado com um banho termostático capaz de oferecer um controle preciso de temperatura. As amostras ocupam as duas fendas formadas pelo espaçamento entre as superfícies dos cilindros concêntricos superior (rotor) e inferior (copo), como ilustrado na Figura 1.4. O cilindro superior pode girar em torno de seu eixo de simetria com uma determinada velocidade angular,  $\omega$ .



**Figura 1.4:** Desenho esquemático da geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla.

Analisa-se a redução de arraste proporcionada por três diferentes polímeros: óxido de polietileno (PEO), poliacrilamida (PAM) e goma xantana (XG). Cinco diferentes massas moleculares médias de PEO são utilizados. As soluções de PAM e XG são restritas a somente um valor de massa molecular média. Amostras de diferentes concentrações são investigadas.

Os níveis de redução de arraste são avaliados em função do tempo utilizando-se o coeficiente de redução de arraste,  $DR$ , definido como  $DR(t) = 1 - f_p(t)/f_0$ , onde  $f_p$  e  $f_0$  representam o fator de atrito de Fanning da solução polimérica e do solvente, respectivamente. A degradação polimérica é avaliada por meio do coeficiente de redução de arraste relativo,  $DR'$ , definido como  $DR'(t) = DR(t)/DR_{max}$ , onde  $DR_{max}$  representa a máxima redução de arraste observada durante um experimento.

O objetivo do presente trabalho é investigar os efeitos de número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura na degradação de diferentes polímeros em escoamentos turbulentos com redução de arraste em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla.

## Capítulo 2

# Metodologia Experimental

Este capítulo se destina à descrição da metodologia adotada para realização dos experimentos. Apresenta-se a especificação dos equipamentos utilizados na Seção 2.1. As geometrias de teste são descritas na Seção 2.2, onde ainda são definidos o fator de atrito de Fanning e o número de Reynolds. Na Seção 2.3, descreve-se os experimentos realizados e, finalmente, o preparo e a caracterização das soluções poliméricas são discutidos na Seção 2.4.

### 2.1 Equipamentos Utilizados

A maior parte dos trabalhos experimentais em redução de arraste disponíveis na literatura é obtida através de escoamento em dutos. Devido a ampla aplicação do transporte dutoviário de fluidos, tais estudos propiciam benefícios práticos evidentes. Entretanto, a utilização de tubos na análise experimental da degradação polimérica exige, de modo geral, grandes instalações laboratoriais, elevado tempo de teste, além de um volume relativamente grande de amostras. Tais dificuldades podem ser evitadas utilizando-se geometrias rotativas, como as empregadas por Peyser e Little [41], Choi et al. [42], [43] e [37], Kalashnikov [44] e [40], Kim et al. [45], Sohn et al. [46], Nakken et al. [38] e [47], Lee et al. [39], Bizotto e Sabadini [48] e Sabadini et al. [49].

No presente trabalho, os experimentos são realizados utilizando-se um reômetro comercial, modelo HAAKE MARS II, fabricado pela empresa alemã Thermo Scientific. O equipamento é

ilustrado na Figura 2.1, onde são observados, ainda, seus principais elementos funcionais. Um banho termostático tipo Thermo Haake Phoenix II, modelo P1-C50P, fornecido pela Thermo Scientific, é conectado ao reômetro, garantindo o controle de temperatura durante os testes. O suprimento de ar comprimido, necessário ao funcionamento do rotor, é provido por um compressor odontológico isento de óleo CHIAPERINI, modelo MC 6 BPV RV 60L. Todos os experimentos são controlados automaticamente por um computador.



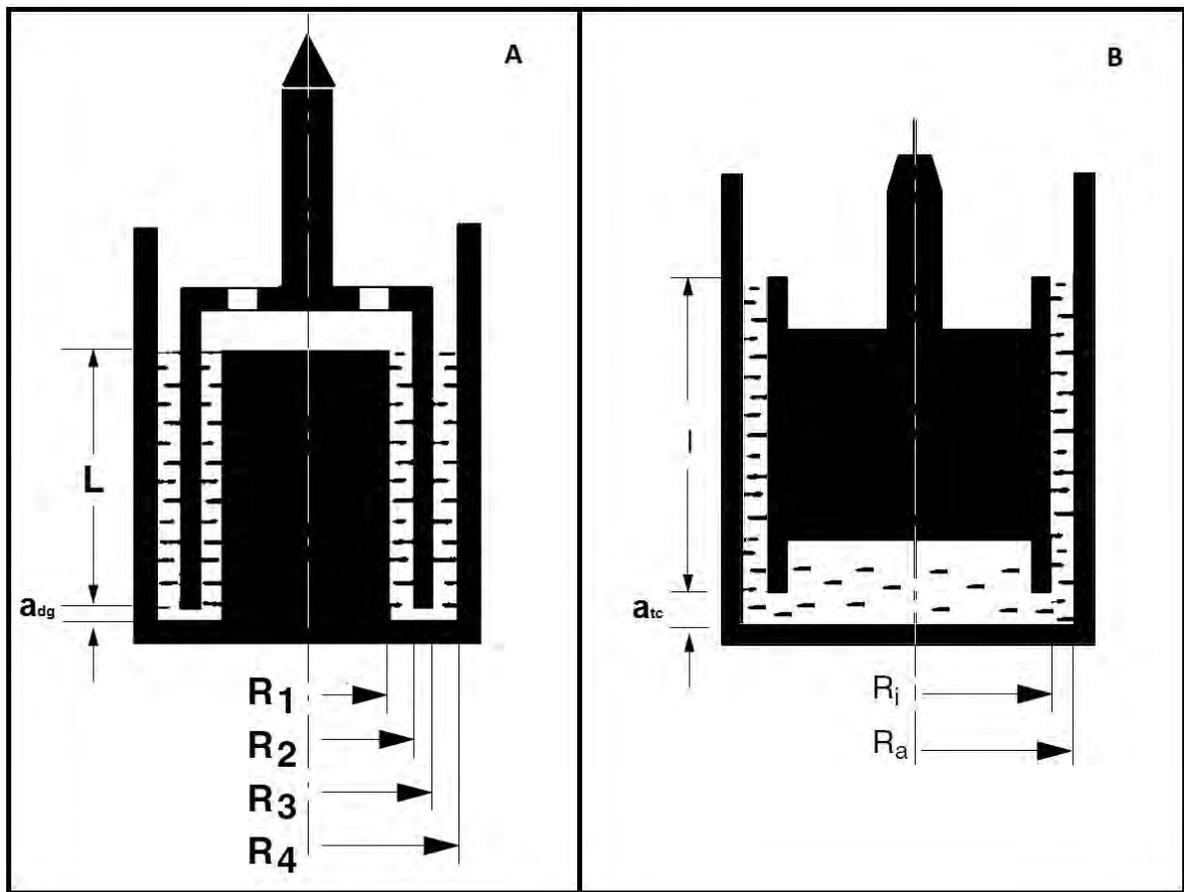
- 1 Geometrias de teste;
- 2 Estrutura para fixação das geometrias de teste;
- 3 "Cabeça" do reômetro;
- 4 Placa (ou copo) para acomodação de amostras;
- 5 Estrutura para fixação da placa (ou copo) para acomodação das amostras;
- 6 Conector para termopar;
- 7 Painel de controle;
- 8 "Pés" para ajuste de altura e nivelamento.

**Figura 2.1:** Reômetro comercial, modelo HAAKE MARS II, fabricado pela Thermo Scientific.

Duas diferentes balanças são utilizadas durante o trabalho. Os polímeros são pesados em uma balança semi-analítica com precisão de 0,001 grama, modelo MARK S 103 Classe II, fabricada pela Bel Engineering. Uma segunda balança com precisão de 0,01 grama, modelo MARK 2200, fabricada pela Tecnal, é empregada na medição da massa de água deionizada utilizada no preparo das amostras.

## 2.2 Células de Teste

Os principais resultados apresentados são obtidos com uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla ("Standard Double Gap"), a mesma utilizada por Nakken et al. [38] e [47], Bizotto e Sabadini [48] e Sabadini et al. [49]. Devido a sua grande área de contato, a referida geometria possibilita a obtenção de resultados precisos em uma ampla faixa de número de Reynolds. Adicionalmente, utiliza-se uma clássica geometria Taylor-Couette, para uma análise preliminar dos diferentes possíveis regimes de escoamento. Desenhos esquemáticos das duas geometrias são mostrados na Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Desenhos esquemáticos das geometrias utilizadas no presente trabalho. (A) Geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla. (B) Geometria do tipo Taylor-Couette.

Na geometria formada por cilindros concêntricos com folga dupla, a amostra é depositada entre duas superfícies rígidas, coaxiais e interconectadas, com simetria cilíndrica (copo). O rotor, um

tubo de paredes finas e coaxiais localizado entre as duas superfícies cilíndricas mencionadas, pode girar em torno do eixo de simetria do copo com uma determinada velocidade angular. Os raios,  $R_1 = 17,75$  mm,  $R_2 = 18,00$  mm,  $R_3 = 21,40$  mm, e  $R_4 = 21,70$  mm, o comprimento do rotor,  $L = 55,00$  mm, e a distância do rotor ao fundo do copo,  $a_{dg} = 5,10$  mm, são as dimensões importantes do problema, como mostrado na Figura 2.2.A. O volume total de amostra no interior do copo é de 6,30 ml.

Na clássica geometria Taylor-Couette, ilustrada na Figura 2.2.B, a amostra se localiza no interior de um cilindro de superfície rígida (copo). O rotor, um tubo compacto, pode girar com uma determinada velocidade angular em torno de eixo de simetria do copo. Suas dimensões relevantes são seus raios,  $R_i = 20,71$  mm,  $R_a = 21,70$  mm, comprimento do rotor,  $l = 55,00$  mm, e a distância entre o rotor e o fundo do copo,  $a_{tc} = 3,00$  mm. O volume total de amostra no interior do copo é de 11,70 ml.

A taxa de deformação média,  $\dot{\gamma}$ , é uma função da velocidade angular do rotor,  $\omega$ , e do fator geométrico,  $K$ , de cada geometria ( $K_{dg} = \frac{2R_4^2}{R_4^2 - R_3^2} = \frac{2R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$  na geometria com folga dupla e  $K_{tc} = \frac{2R_a^2}{R_a^2 - R_i^2}$  na geometria Taylor-Couette), conforme Equação 2.1

$$\dot{\gamma} = K\omega = K \frac{2\pi}{60} n, \quad (2.1)$$

onde  $n$  é a rotação do rotor (em rpm).

O torque medido do rotor é relacionado à tensão de cisalhamento nominal,  $\tau$ , segundo as Equações (2.2) e (2.3) para, respectivamente, a geometria com folga dupla e a geometria do tipo Taylor-Couette.

$$T_{dg} = \frac{4\tau\pi L (\delta^2 R_3^2 + R_2^2)}{1 + \delta^2}, \quad (2.2)$$

$$T_{tc} = 2\tau\pi l R_i^2, \quad (2.3)$$

onde  $\delta = R_4/R_3 = R_2/R_1$  indica a razão entre os raios da geometria com folga dupla.

O fator de atrito de Fanning,  $f$ , é definido como

$$f = \frac{2\tau}{\rho u^2} = \frac{2\tau}{\rho (\omega \bar{R})^2}, \quad (2.4)$$

onde  $u$  é a velocidade linear média e  $\bar{R} = \frac{R_2+R_3}{2}$  na geometria com folga dupla e  $\bar{R} = R_i$  na geometria Taylor-Couette.

O número de Reynolds é definido como

$$Re = \frac{\rho \bar{h} u}{\eta} = \frac{\rho (\bar{h}) (\omega \bar{R})}{\eta}, \quad (2.5)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade cisalhante da solução polimérica,  $\omega \bar{R}$  é a velocidade linear média e  $\bar{h}$  é o espaçamento médio entre as paredes do copo e do rotor, definido por  $((R_2 - R_1) + (R_4 - R_3))/2$  na geometria com folga dupla e por  $(R_a - R_i)$  na geometria Taylor-Couette.

O número de Taylor, definido segundo a Equação (2.6), é utilizado para distinção dos diferentes regimes de escoamento que ocorrem em geometrias do tipo Taylor-Couette:

$$Ta = \frac{\bar{R} \bar{h}^3 \omega^2}{\nu^2}, \quad (2.6)$$

sendo  $\nu$  a viscosidade cinemática da solução polimérica.

## 2.3 Descrição dos Experimentos Realizados

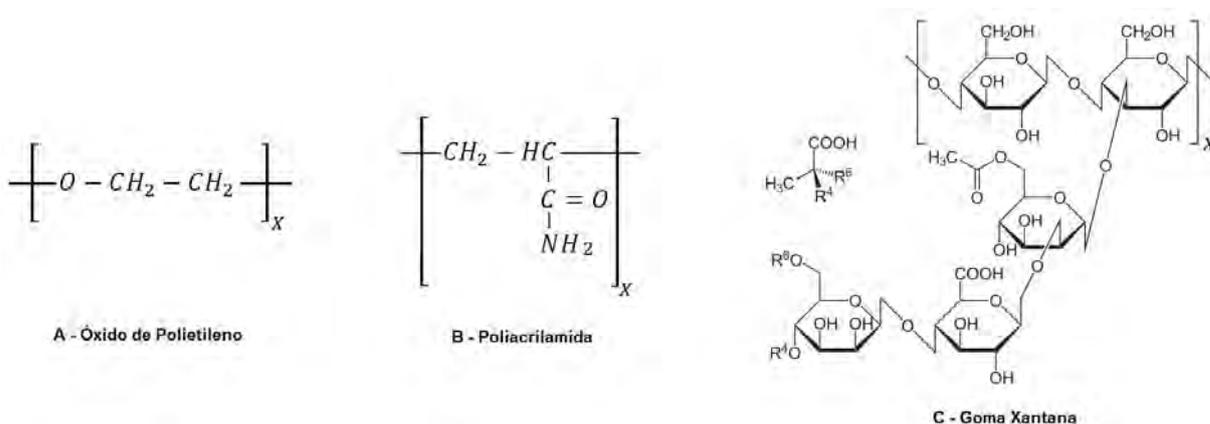
Dois diferentes tipos de experimentos são realizados. O primeiro deles, realizado com ambas as geometrias cilíndricas, é destinado à análise das viscosidades em cisalhamento das soluções poliméricas, bem como à obtenção do fator de atrito de Fanning em função do número de Reynolds. Imprime-se uma aceleração constante ao rotor, fazendo com que esse passe de 0 a 3000 rpm em 600 segundos. Seiscentos pontos são medidos com uma aquisição linear (1 ponto

por segundo). O segundo tipo de experimento, realizado somente com a geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla, tem como objetivo avaliar a variação do coeficiente de redução de arraste ao longo do tempo. A rotação do rotor é mantida fixa em um determinado valor durante 7200 segundos. Visando-se capturar o fenômeno com precisão no início do experimento, opta-se por uma aquisição de dados logarítmica e 5200 pontos são medidos.

## 2.4 Preparo e Caracterização das Soluções Poliméricas

Três diferentes polímeros são analisados: óxido de polietileno, poliacrilamida e goma xantana.

O óxido de polietileno é um polímero sintético de cadeia linear e flexível, solúvel em água, e amplamente empregado em estudos de redução de arraste devido aos altos níveis de  $DR$  alcançados (veja [20], [33], [50], [41], [21], [42], [44], [37], [40] e [48]). O aditivo é obtido da polimerização do óxido de etileno (éter cíclico,  $C_2H_4O$ ). Sua unidade estrutural é representada na Figura 2.3.A, onde  $X$  indica o *grau de polimerização* ou número de unidades estruturais, como reporta Flory [18].



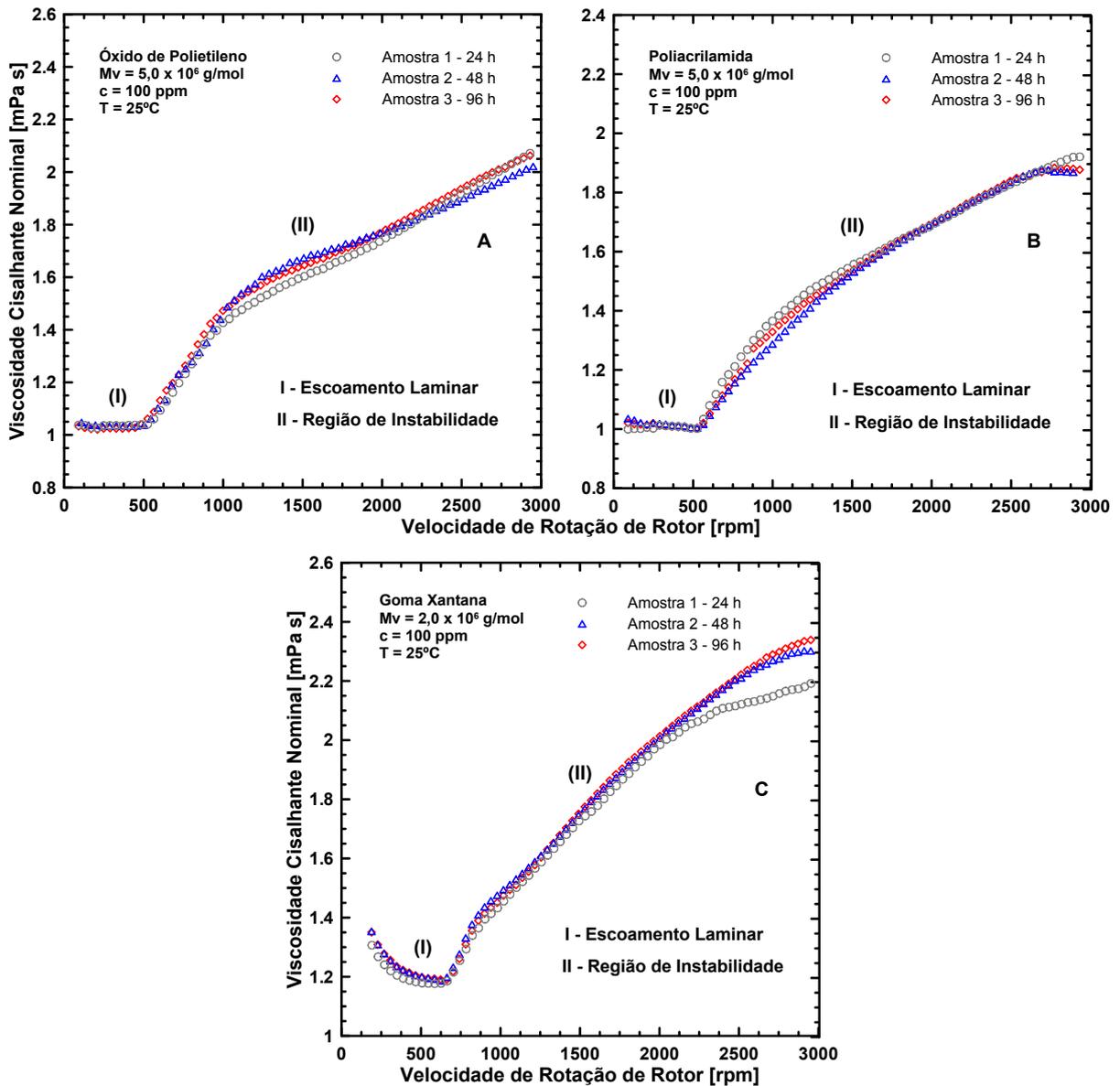
**Figura 2.3:** Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados: (A) PEO; (B) PAM; (C) XG.

A poliacrilamida, a exemplo do óxido de polietileno, é um polímero sintético de cadeia linear e flexível, solúvel em água, e também largamente utilizado em estudos de redução de arraste (veja [50], [21], [51], [52] e [48]). Ele é sintetizado a partir da polimerização da acrilamida, como mostrado na Figura 2.3.B.

A goma xantana é um polissacarídeo originado de fermentações por bactérias do tipo "Xanthomonas campestris". É considerado um biopolímero de cadeia rígida e apresenta comportamento pseudoplástico mesmo em baixas concentrações (fruto de sua capacidade de formar emaranhados moleculares unidos por pontes de hidrogênio que refletem em altos valores de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento [53]). Como o PEO e o PAM, a XG é solúvel em água e largamente empregada em estudos de redução de arraste (veja [51], [54], [37] e [46]). Sua fórmula estrutural é ilustrada na Figura 2.3.C.

Todos os polímeros analisados no presente trabalho são fornecidos pela Sigma-Aldrich. Soluções de óxido de polietileno de cinco diferentes massas moleculares médias são empregadas:  $M_{v1} = 3,0 \times 10^5$  g/mol,  $M_{v2} = 6,0 \times 10^5$  g/mol,  $M_{v3} = 4,0 \times 10^6$  g/mol,  $M_{v4} = 4,6 \times 10^6$  g/mol e  $M_{v5} = 5,0 \times 10^6$  g/mol. As soluções de poli(acrilamida e goma xantana) são limitadas a somente uma massa molecular média:  $M_{v6} = 5,0 \times 10^6$  g/mol e  $M_{v7} = 2,0 \times 10^5$  g/mol, respectivamente. Os valores de  $M_v$  mencionados são obtidos calculando-se a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , de cada polímero utilizando a equação de Huggins (como descreve Flory [18]). Os valores de viscosidade intrínseca são, ainda, utilizados para estimar as concentrações de "overlap" ( $c^*$ , concentrações abaixo das quais as soluções são consideradas diluídas) por meio da relação  $c^*[\eta] = 1$ :  $c_1^* = 52000$  ppm,  $c_2^* = 26000$  ppm,  $c_3^* = 3900$  ppm,  $c_4^* = 3470$  ppm,  $c_5^* = 3125$  ppm,  $c_6^* = 100$  ppm,  $c_7^* = 4100$  ppm.

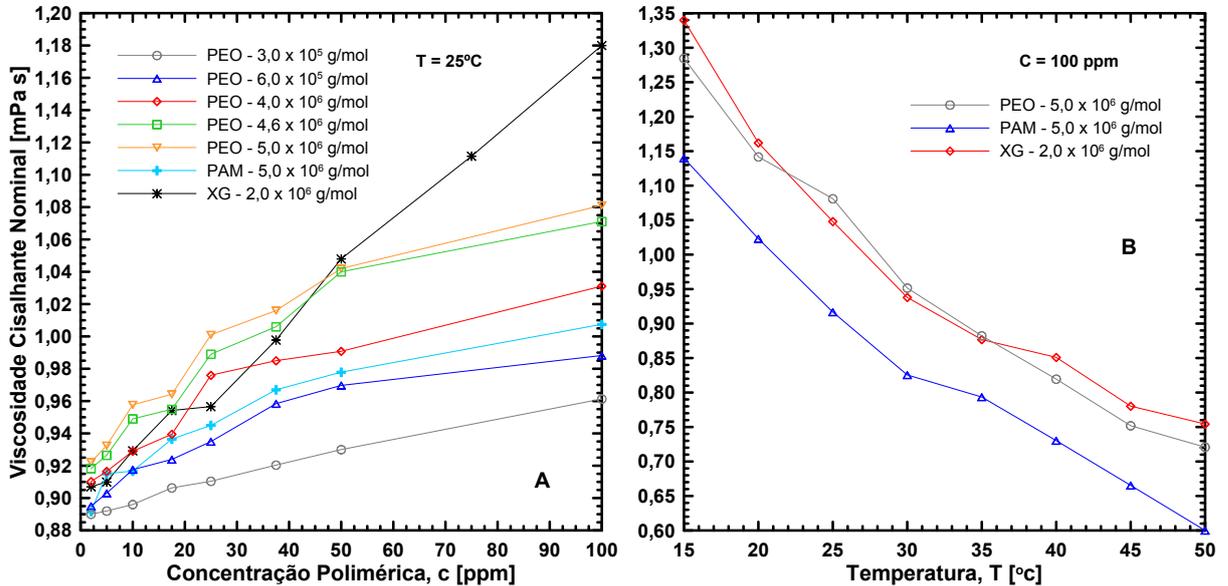
As amostras de teste são obtidas a partir da diluição de soluções estoque de 100 ppm. Tais soluções são preparadas depositando-se cuidadosamente os polímeros em pó sobre a superfície da água deionizada. Após 24 horas, tempo necessário para a completa difusão natural dos aditivos, as soluções estoque são diluídas, passando às concentrações de 2, 5, 10, 17,5, 25, 37,5, 50 e 75 ppm. Os experimentos são realizados 24 horas após a diluição das soluções estoque (totalizando 48 horas). Para evitar qualquer degradação antes do início dos experimentos, nenhum agitador ou misturador é utilizado. A Figura 2.4 mostra a variação da viscosidade cisalhante nominal em função da velocidade de rotação do rotor em três diferentes amostras estoque de PEO ( $5,0 \times 10^6$  g/mol), PAM ( $5,0 \times 10^6$  g/mol) e XG ( $2,0 \times 10^6$  g/mol). As amostras 1, 2 e 3 são analisadas, respectivamente, 24, 48 e 96 horas após o preparo. Nota-se que, após 24 horas, os valores de viscosidade cisalhante nominal variam minimamente em ambos os polímeros, indicando que esses se encontram completamente difusos no solvente.



**Figura 2.4:** Tempo necessário à difusão natural dos polímeros em água deionizada.

A viscosidade cisalhante de cada solução é medida utilizando-se a geometria com folga dupla em um faixa de rotação na qual o escoamento é laminar. Os resultados estão de acordo com os obtidos em viscosímetros capilares. A Figura 2.5 mostra os valores de  $\eta$  utilizados nos cálculos de  $Re$ , em função de  $c$ ,  $M_v$  e  $T$ . Nota-se, na Figura 2.5.A, que a viscosidade é uma função crescente de  $c$  e se torna ainda mais dependente a medida que  $M_v$  aumenta. Abaixo de 50 ppm, as soluções de PEO,  $5,0 \times 10^6$  g/mol, exibem maiores níveis de viscosidade  $\eta$ . A partir de 50 ppm, as soluções de XG passam a exibir os maiores níveis de viscosidade. É observado na Figura 2.5.B que  $\eta$  é uma função decrescente de  $T$ , como esperado, e que os três polímeros

apresentam valores de  $\frac{\partial \eta}{\partial T}$  consideravelmente próximos na faixa de temperatura investigada.



**Figura 2.5:** Viscosidade cisalhante das soluções poliméricas em função da concentração, da massa molecular e da temperatura.

Amostras de 10000 ppm de PEO e PAM são utilizadas na avaliação dos módulos de armazenamento,  $G'$ , e, perda  $G''$ , conforme indicado na Figura 2.6. Embora essa concentração seja consideravelmente maior que as utilizadas nos experimentos, muitos pesquisadores correlacionam com sucesso os níveis de redução de arraste alcançados e as propriedades elásticas de soluções concentradas (veja [54], [55], [56] e [57]). Nota-se que  $G'$  (porção elástica), assume valores maiores a medida que  $M_v$  aumenta. Comparando-se, ainda, o PEO e o PAM,  $5,0 \times 10^6$  g/mol, constata-se que a porção elástica do primeiro é mais evidente.

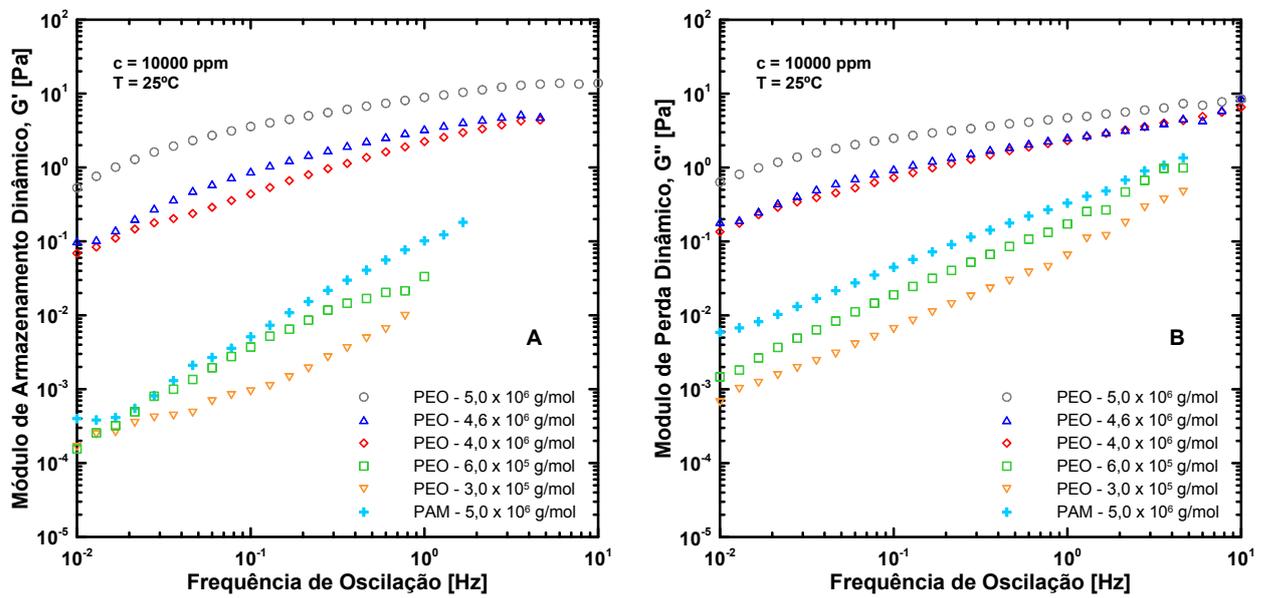


Figura 2.6: Módulos de Armazenamento e Perda das soluções de 10000 ppm de PEO e PAM.

## Capítulo 3

### Resultados

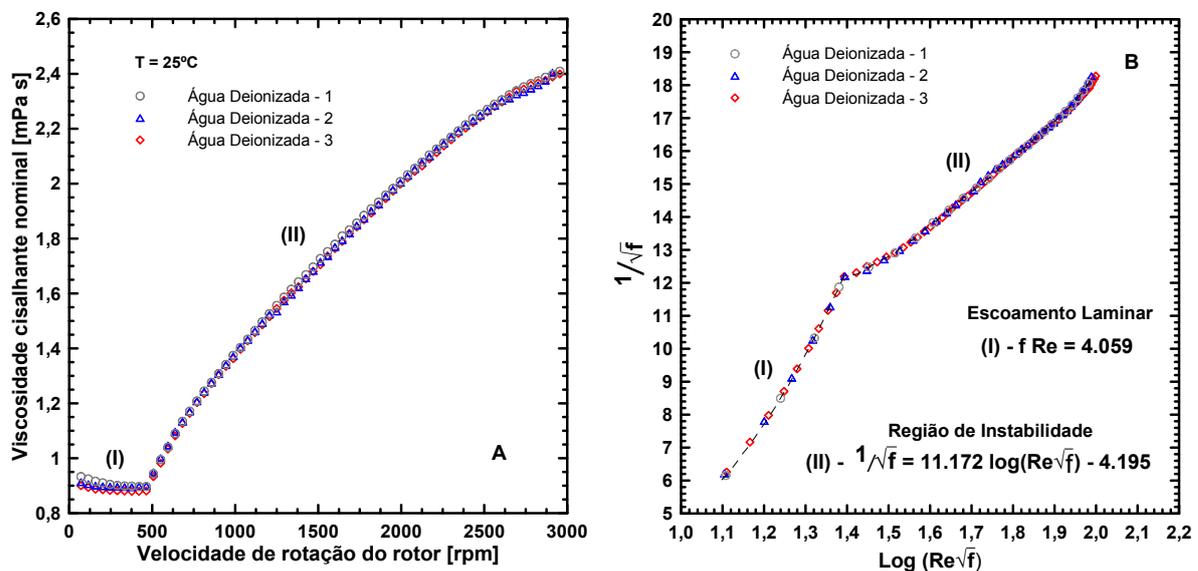
Os resultados do presente trabalho são separados em quatro partes distintas. A seção 3.1 se destina aos testes preliminares a respeito da precisão do equipamento, bem como dos efeitos de diferentes regimes de escoamentos que se desenvolvem nas geometrias estudadas. A seção 3.2 mostra os efeitos de concentração e massa molecular no fator de atrito de Fanning, apresentados em coordenadas de Prandtl-von Karman. O coeficiente de redução de arraste em função do tempo é exposto na seção 3.3, onde os efeitos da variação do número de Reynolds, da concentração, da massa molecular e da temperatura são detalhadamente descritos. As influências dos referidos parâmetros na variação do coeficiente de redução de arraste relativo ao longo do tempo são discutidas na seção 3.4. Finalmente, na mesma seção, propõe-se uma equação de decaimento em função dos parâmetros estudados que ajusta os resultados obtidos com as soluções de PEO.

#### 3.1 Resultados preliminares

Inicialmente, dois diferentes grupos de testes são realizados. O primeiro tem como finalidade verificar o comportamento e a precisão do equipamento utilizado - reômetro. O segundo visa analisar os efeitos de diferentes regimes de escoamentos que eventualmente ocorrem nos experimentos realizados no presente trabalho. Verifica-se se os resultados de redução de arraste e degradação polimérica estão, de fato, relacionados à turbulência ou a outros tipos de instabili-

dades.

O primeiro grupo de testes, ilustrado na Figura 3.1, é realizado com três diferentes amostras de água deionizada e visa, como mencionado, verificar o comportamento e a precisão do reômetro. Usa-se neste caso a geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla. Na Figura 3.1.A, a viscosidade cisalhante nominal da água deionizada a 25°C é apresentada em função da velocidade de rotação do rotor. Na Figura 3.1.B, o fator de atrito de Fanning é mostrado em função do número de Reynolds, em coordenadas de Prandtl-von Karman. O rotor é linearmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de 10 minutos. Os valores de viscosidade cisalhante medidos em escoamento laminar (0,8901 mPa s) são comparados àqueles obtidos em viscosímetros mais eficientes, indicando uma excelente precisão do reômetro. As curvas das três amostras são, ainda, consideravelmente próximas, o que confirma a estabilidade do equipamento e a repetibilidade dos experimentos. Observa-se na Figura 3.1.B que instabilidades no escoamento ocorrem em números de Reynolds a partir de 350. O máximo  $Re$  alcançado é de 1600, no qual se atinge a máxima rotação do equipamento.



**Figura 3.1:** (A) Viscosidade Cisalhante Nominal da água deionizada, em função da rotação do rotor,  $n$  (dada em revoluções por minuto). (B) Coordenadas de Prandl-von Karman - Fator de atrito de Fanning,  $f$ , em função do número de Reynolds,  $Re$ .

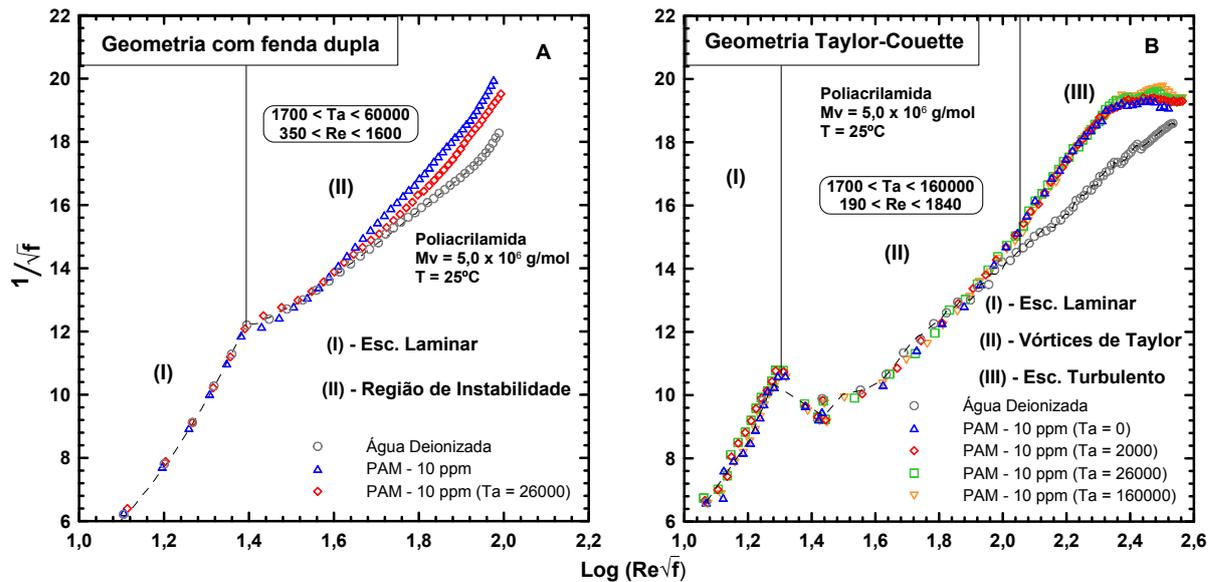
Em geral, pode-se estudar os escoamentos com a geometria Taylor-Couette, esquematizada na Figura 2.2.B, de duas formas distintas, como relatado por Taylor [58]. Na primeira, o ci-

lindro externo possui velocidade angular fixa, enquanto o rotor, cilindro interno, permanece parado. Em baixas rotações, o escoamento é laminar, conhecido na literatura como escoamento de Taylor-Couette. Aumentando-se a velocidade do copo, cilindro externo, o escoamento se torna eventualmente turbulento quando o número de Reynolds atinge um valor crítico,  $Re = \frac{\rho \bar{h} u}{\eta} = 350$ . Em um segundo cenário, o rotor gira e o copo permanece parado. Com baixas rotações, o escoamento é laminar, conhecido como escoamento de Searle. Aumentando-se a velocidade do rotor, as forças centrífugas associadas à rotação do fluido contribuem para desestabilizar o escoamento. A primeira instabilidade observada é conhecida como instabilidade de Taylor, caracterizada pela presença de pares de vórtices (células de Taylor, ou vórtices de Taylor) responsáveis por gerar um escoamento complexo, mas ainda laminar. Tais vórtices são cilíndricos, possuem diâmetro aproximadamente igual a distância entre as paredes do rotor e do copo e surgem quando o número de Taylor excede o valor crítico de 1700. Aumentando-se a velocidade do rotor, os vórtices de Taylor se tornam menos cilíndricos, passando a uma forma ondulada de maior instabilidade. Observa-se, ainda, a formação de pequenos vórtices secundários [59], conhecidos como vórtices de Gortler. Com o aumento da rotação, o escoamento se torna extremamente complexo e totalmente caótico. Os vórtices de Taylor ocorrem em um intervalo de  $Ta$  compreendido entre 1700 e 160000.

São raros os trabalhos disponíveis na literatura em que se utiliza a geometria com folga dupla no estudo da redução de arraste e da degradação polimérica (veja [38], [47], [48] e [49]). Dada a ausência de resultados, costuma-se associar o escoamento no interior da referida geometria ao observado em geometrias Taylor-Couette. Precisamente, considera-se o escoamento no espaço mais interno da geometria com folga dupla como o caso em que há um cilindro interno fixo e o externo girando na geometria Taylor-Couette, descrito anteriormente. Da mesma forma, é comum considerar o escoamento no espaço mais externo da geometria com folga dupla como o caso no qual o cilindro interno gira com o externo parado na geometria Taylor-Couette. Considerando a analogia confiável, a faixa de número de Taylor estudada no presente trabalho seria  $0 \leq Ta \leq 60000$ . Assim, turbulência e vórtices de Taylor coexistiriam no interior da geometria com fenda dupla, gerando dúvidas se a redução de arraste e a degradação polimérica observadas seriam frutos das interações entre vórtices turbulentos e macromoléculas ou vórtices de Taylor e macromoléculas.

A fim de se investigar a influência dos diferentes regimes de escoamentos na redução de arraste e na degradação polimérica, um segundo grupo de testes preliminares é realizado. A

Figura 3.2 mostra resultados com este propósito, exibindo a variação do fator de atrito de Fanning, em coordenadas de Prandtl-von Karman, em ambas as geometrias cilíndricas descritas na Seção 2.2: (A) geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla e (B) geometria Taylor-Couette. Os rotores são linearmente acelerados de 0 a 3000 rpm ao longo de 10 minutos. Os experimentos são realizados com temperatura fixa em 25°C, utilizando-se água deionizada e soluções de 10 ppm de PAM,  $5,0 \times 10^6$  g/mol. Visando-se quantificar a real importância dos vórtices de Taylor nos fenômenos de redução de arraste e cisões macromoleculares, é organizada uma sequência de experimentos utilizando-se a geometria Taylor-Couette - Figura 3.2.B. O primeiro deles consiste na obtenção de uma curva de referência com a água deionizada (circunferências cinzas) na qual o número de Taylor varia de 0 a 2400000. Três faixas de  $Ta$  são diferenciadas: região I ( $0 \leq Ta \leq 1700$ ), onde o escoamento é viscosimétrico; região II ( $1700 \leq Ta \leq 160000$ ), onde o escoamento é laminar com instabilidades de Taylor; região III ( $160000 \leq Ta \leq 2400000$ ), onde a turbulência é completamente desenvolvida. Em seguida, usa-se uma solução de 10 ppm de PAM (triângulo azul),  $5,0 \times 10^6$  g/mol, na mesma faixa de  $Ta$ . Nota-se que a redução de arraste só é clara na região III, onde o escoamento é completamente turbulento. Para verificar os efeitos dos vórtices de Taylor na degradação polimérica, é realizada uma sequência de três experimentos. Em cada um, uma amostra de PAM é inicialmente submetida a uma rotação constante específica por 10 minutos, sendo que para cada rotação escolhida há um número de Taylor associado:  $Ta = 2000$  (losango vermelho);  $Ta = 26000$  (quadrado verde);  $Ta = 160000$  (triângulo invertido laranja). Posteriormente, o rotor é acelerado de 0 a 3000 rpm, em 10 minutos. Os fatores de atrito obtidos são mostrados na Figura 3.2.B. Observa-se que as três curvas são idênticas em toda faixa de  $Re$ , indicando que as cisões macromoleculares não são, ao menos significativamente, relacionadas às instabilidades de Taylor. Análises realizadas na geometria com folga dupla mostram resultados consideravelmente diferentes - Figura 3.2.A. Embora o número de Taylor crítico seja, também, 1700, em valores de  $Ta$  maiores que 5000 já é possível perceber a redução de arraste. Adicionalmente, nota-se uma significativa degradação polimérica após a amostra de 10 ppm de PAM,  $5,0 \times 10^6$  g/mol, ter sido submetida a uma rotação constante ( $Ta = 26000$ ) por 10 minutos. Portanto, os resultados do segundo grupo de testes preliminares sugerem que a redução de arraste e, principalmente, a degradação polimérica estão predominantemente relacionadas à turbulência, e não a instabilidades laminares, como vórtices de Taylor ou vórtices de Gortler. Na geometria com fenda dupla, o escoamento é, aparentemente, mais instável, o que, possivelmente, antecipa o



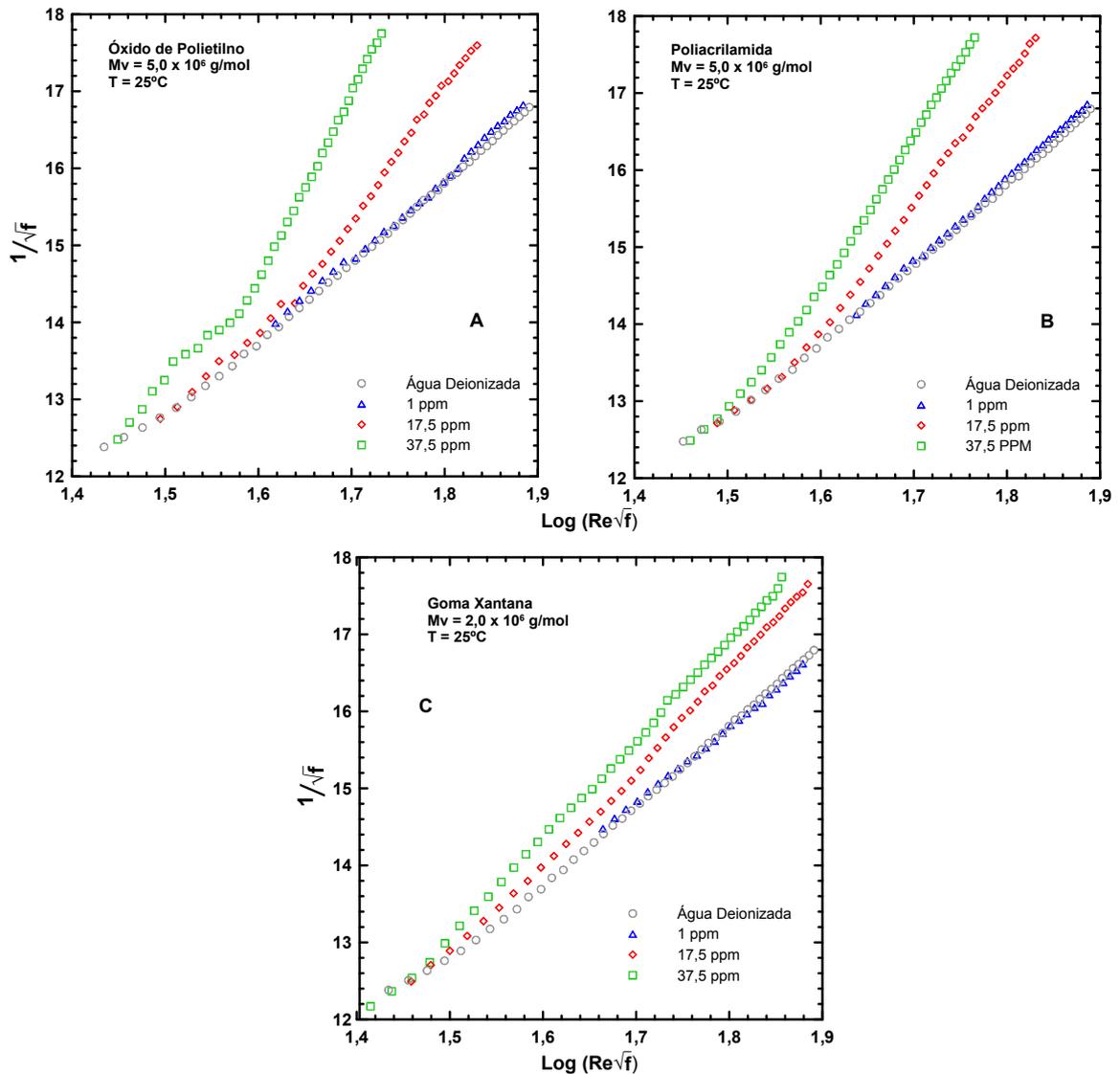
**Figura 3.2:** Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. (A) Resultados obtidos na geometria com fenda dupla. (B) Resultados obtidos na geometria Taylor-Couette.

desenvolvimento da turbulência, em relação à geometria Taylor-Couette.

### 3.2 Efeitos de concentração e massa molecular no fator de atrito de Fanning

Os resultados apresentados nas Figuras 3.3 e 3.4, dispostos em coordenadas de Prandtl-von Karman, ilustram a dependência do fator de atrito de Fanning em relação à concentração e à massa molecular, respectivamente. O rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos. A temperatura de teste é fixada em  $25^\circ\text{C}$ . Os resultados são reorganizados e apresentados na Figura 3.5 sob a perspectiva de  $DR$  em função de  $c$  e  $M_v$ , fixando-se  $Re$  e  $T$ .

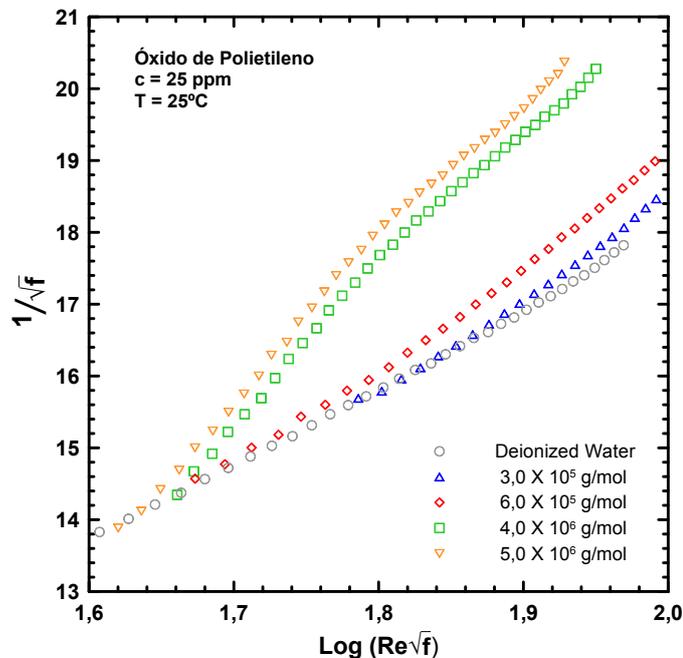
A Figura 3.3 é construída variando-se as concentrações de PEO (Figura 3.3.A), PAM (Figura 3.3.B) e XG (Figura 3.3.C) e mantendo-se fixa a massa molecular e a temperatura de teste. Observa-se, em ambos os polímeros, que o número de Reynolds no qual a redução de arraste se inicia varia com a concentração. O aumento de  $c$  antecipa o início da redução de arraste. Em outras palavras, o início da redução de arraste ocorre em números de Reynolds menores. Além



**Figura 3.3:** Efeito de concentração no fator de atrito de Fanning em função do número de Reynolds. O rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos. Os testes são realizados mantendo-se fixas a massa molecular e a temperatura. Resultados com PEO (A), PAM (B) e XG (C).

disso, a diminuição do fator de atrito se torna mais evidente (veja [16], [20], [12], [33], [60], [2], [34], [44] e [35]). Comparando-se as Figuras 3.3 A, B e C, nota-se que a redução do fator de atrito ocorre primeiramente nas soluções de PEO. Tais resultados estão de acordo com os obtidos em experimentos em dutos, reportados por Virk [21] e, recentemente, por Vanapalli et al [35]. Ainda comparando-se PEO, PAM e XG, as curvas de  $f$  das soluções de goma xantana apresentam menores inclinações, mostrando uma dependência menos expressiva da XG em relação a  $Re$ , como reportam Choi e coautores [37].

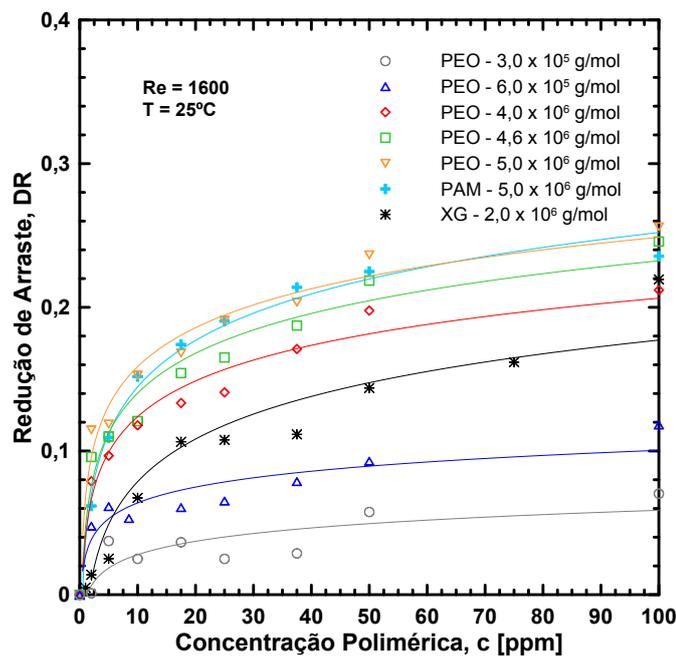
A Figura 3.4 ilustra a dependência do fator de atrito de Fanning em relação à massa molecular, nas soluções de PEO. Nesta figura, a concentração e a temperatura são fixadas em 25 ppm e 25°C, respectivamente. Constata-se que o início da redução de arraste é antecipado com o aumento da massa molecular e, ainda, que  $DR$  cresce a medida que  $M_v$  aumenta, mesmas tendências observadas no estudo dos efeitos de concentração em  $f$ . Estas observações vão ao encontro dos resultados apresentados por Hershey e Zakin [16], Virk et al. [20], Paterson e Abernathy [33], Virk [21] e Vanapalli et al [35] com experimentos em dutos. Utilizando uma geometria rotativa composta por cilindros coaxiais e soluções aquosas de óxido de polietileno, Kalashnikov [44] observa um comportamento semelhante a respeito da influência de  $c$  e  $M_v$  em  $f$ .



**Figura 3.4:** Efeito de variação de massa molecular do PEO no fator de atrito de Fanning em função do número de Reynolds. O rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos. Os testes são realizados mantendo-se fixas a concentração (25 ppm) e a temperatura (25°C).

Os resultados das Figuras 3.3 e 3.4 podem ser reorganizados e apresentados sob a perspectiva de  $DR$  fixando-se  $Re$ , como mostra a Figura 3.5. Esta figura ilustra a redução de arraste em função da concentração de diferentes polímeros e da massa molecular. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1600 e 25°C, respectivamente. Observa-se que  $DR$  é uma função

crescente de  $c$  e  $M_v$ . No entanto, os níveis de redução de arraste tendem a valores assintóticos a medida que  $c$  aumenta. Em outras palavras, após um determinado valor de concentração considerado crítico, obtém-se uma solução polimérica saturada para a qual o aumento de  $c$  não provoca aumento em  $DR$ . Ainda, a medida que  $M_v$  aumenta, valores menores de  $c$  são necessários para se atingir o  $DR$  assintótico. Comparando-se as soluções de PEO e PAM de mesma massa molecular ( $5,0 \times 10^6$  g/mol), nota-se que ambos os polímeros atingem valores de redução de arraste consideravelmente próximos em toda a faixa de concentração analisada. Não obstante, deve-se atentar para o fato de que tais resultados são obtidos após 10 minutos de um teste no qual o rotor é acelerado de 0 a 3000 rpm. Presume-se, então, que os níveis de  $DR$  expostos na Figura 3.5 estejam sob influência da degradação polimérica. Como os polímeros podem estar sujeitos a diferentes taxas de cisões macromoleculares, os referidos resultados não devem ser utilizado como única fonte para comparação de  $DR$ . Neste sentido, testes mais adequados são discutidos no decorrer do trabalho (Seção 3.3).



**Figura 3.5:** Redução de arraste em função da concentração polimérica, com diferentes polímeros e massas moleculares, fixando-se o número de Reynolds e a temperatura em 1600 e 25°C, respectivamente.

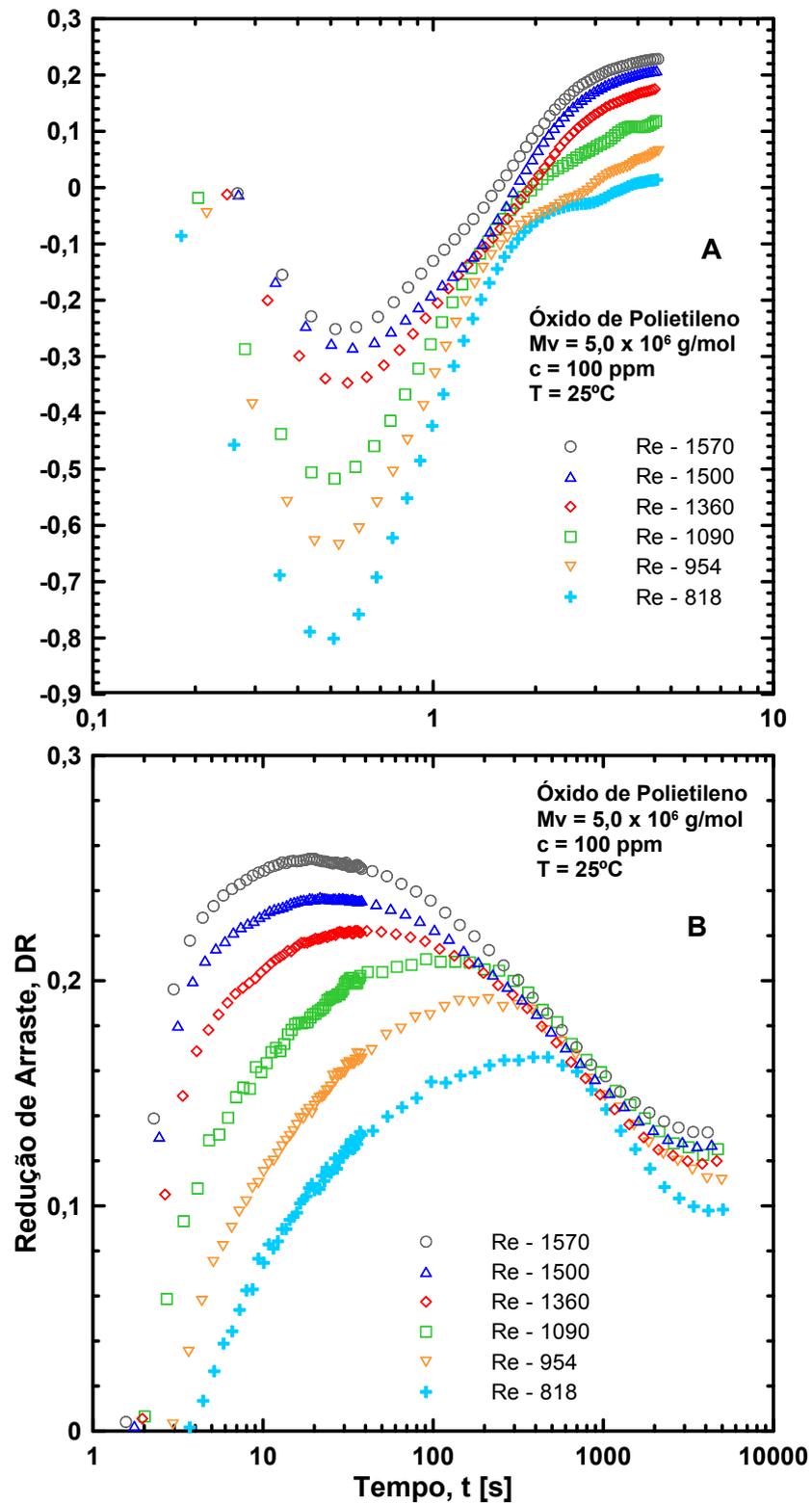
### 3.3 Efeitos de número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura no coeficiente de redução de arraste

Os experimentos apresentados neste capítulo são realizados fixando-se o número de Reynolds associado a velocidade de rotação rotor,  $n$ , durante 7200 segundos. O coeficiente de redução de arraste,  $DR$ , é avaliado ao longo do tempo para a análise dos efeitos de variação de número de Reynolds (seção 3.3.1), concentração (seção 3.3.2), massa molecular (seção 3.3.3) e temperatura (seção 3.3.4) nas soluções de PEO, PAM e XG.

#### 3.3.1 Efeitos de número de Reynolds no coeficiente de redução de arraste

A Figura 3.6 ilustra a variação da redução de arraste com o tempo em uma extensa faixa de número de Reynolds:  $816 < Re < 1600$ . Os experimentos são realizados com soluções de 100 ppm de PEO, massa molecular igual a  $5,0 \times 10^6$  g/mol, mantidas a  $25^\circ\text{C}$ . A Figura 3.6.A mostra os resultados para  $0,1 < t < 10$  segundos. Na Figura 3.6.B, os mesmos resultados são apresentados para  $1 < t < 7200$  segundos.

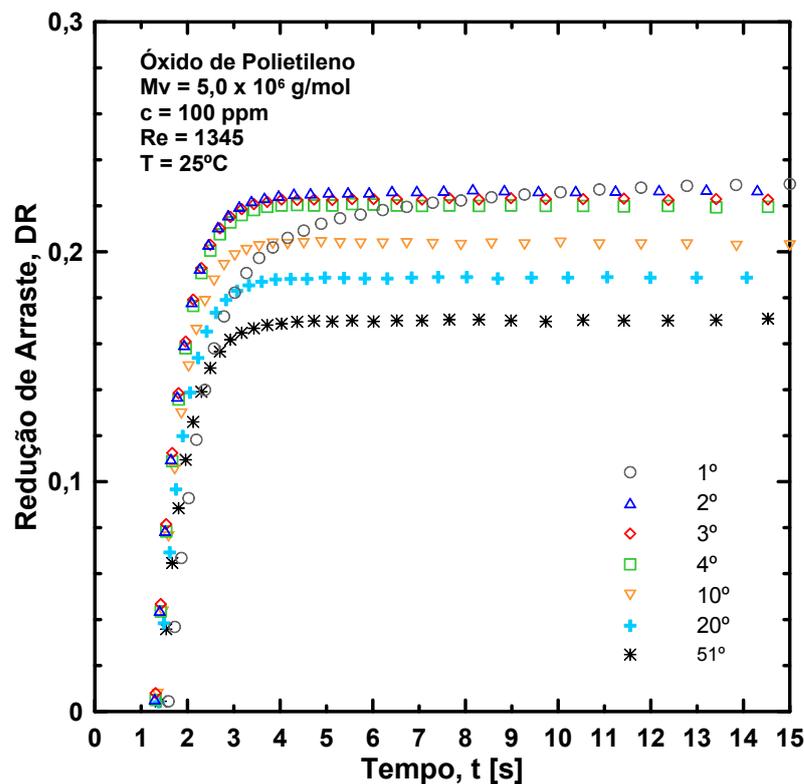
Na Figura 3.6.A, nota-se, inicialmente, um significativo aumento do fator de atrito, o que torna o coeficiente de redução de arraste negativo. Após assumir um valor mínimo,  $DR_{min}$ ,  $DR(t)$  aumenta até atingir um valor máximo,  $DR_{max}$ . Como mostra a Figura 3.6.B,  $DR_{max}$  é mantido por um determinado período, porém, devido às cisões das macromoléculas,  $DR(t)$  torna a diminuir até assumir um valor assintótico,  $DR_{assint}$ . Analisando-se fisicamente o desenvolvimento de  $DR$  ao longo do tempo, atenta-se, primeiramente, para o aumento do arraste observado no início dos experimentos. Dimitropoulos e coautores [61] sugerem que esse aumento está relacionado à considerável remoção de energia do campo de escoamento newtoniano provocada pelo esticamento abrupto das macromoléculas e consequente aumento da viscosidade extensional da solução. Em outras palavras, o esticamento inicial das macromoléculas provoca um aumento abrupto da viscosidade extensional, o que, por sua vez, aumenta o arraste. Uma vez esticados, os polímeros suprimem os vórtices tornando-os grandes e fracos - [62], [26]. Enquanto os vórtices se enfraquecem, as macromoléculas relaxam e tornam a encolher, devolvendo a energia arma-



**Figura 3.6:** Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste com solução de PEO, 100 ppm e  $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . A temperatura de teste é mantida a  $25^\circ\text{C}$ .

zenada ao escoamento médio e reduzindo o arraste. Ainda sobre o aumento inicial do atrito, destacado na Figura 3.6.A, é interessante notar que tal aumento se torna menor a medida que  $Re$  aumenta, indicando que o percentual da energia total do escoamento armazenado inicialmente pelos polímeros diminui a medida que o número de Reynolds aumenta. Acompanhando-se o desenvolvimento de  $DR(t)$ , atenta-se ao tempo necessário para se atingir a máxima redução de arraste. Sabe-se que o aumento de  $DR$  está associado com o esticamento das moléculas. Winkel e coautores [63] reportam que o tempo de esticamento individual das macromoléculas é consideravelmente pequeno e proporcional ao tempo de relaxação do polímero - da ordem de  $10^{-3}$ s, segundo o modelo de Zimm [17]. Entretanto, é observado na Figura 3.6.B que o tempo para se atingir  $DR_{max}$  é significativamente maior que o tempo de esticamento individual das macromoléculas. Assim, a maior parte das macromoléculas já deve estar esticada quando ainda não se observa a máxima redução de arraste. Esse tipo de fenômeno foi anteriormente estudado por meio de experimentos ([64] e [65]) e simulações numéricas diretas ([62], [61]) envolvendo a redução de arraste em escoamentos sobre placas planas. Sabe-se que  $DR(t)$  assume um valor máximo a certa distância do ponto de injeção de polímeros no escoamento. Análises com simulações numéricas diretas realizadas por Dimitropoulos et al. [62] mostram que  $DR_{max}$  é observado instantes após as macromoléculas atingirem o esticamento médio máximo. Em outras palavras, o esticamento médio máximo das macromoléculas e  $DR_{max}$  são defasados. Os autores mostram numericamente que as estruturas turbulentas demandam certo tempo para se rearranjar após o abrupto esticamento dos polímeros no início do processo. Presume-se que o mesmo comportamento seja observado no presente trabalho e que, portanto,  $DR_{max}$  não é atingido instantaneamente devido ao tempo necessário ao desenvolvimento das estruturas turbulentas. O referido tempo é aqui denominado *tempo de desenvolvimento*,  $t_d$ . Nota-se, ainda, que  $DR_{max}$  se torna maior a medida que  $Re$  aumenta, o mesmo comportamento é reportado por Sohn et al. [46] e Kalashnikov [44] em trabalhos experimentais utilizando geometrias rotativas. Analisando-se os resultados de  $DR(t)$  evidenciados na Figura 3.6.B, observa-se que seu valor máximo é mantido por certo período, denominado aqui de *tempo de resistência*,  $t_r$ . Finalmente, após esse período,  $DR(t)$  torna a diminuir devido à degradação polimérica (e conseqüente diminuição de massa molecular), até assumir um valor assintótico -  $DR_{assint}$ . Novamente, destaca-se o longo tempo necessário à cisão das macromoléculas, comparado ao tempo de relaxação do polímero. Em um recente trabalho experimental, Elbing e coautores [65] analisam o fenômeno de redução de arraste com degradação. Eles argumentam que o tempo para se atingir o estado permanente de distribuição de massa molecular (degradado) é relativamente

longo, pois somente uma pequena parcela de macromoléculas começa a esticar a cada instante e, como resultado, o tempo para que a maior parte das mesmas esteja degradada é consideravelmente maior que o tempo de esticamento de cada macromolécula. Assim, pode-se presumir que durante o tempo de resistência há um aumento do número de macromoléculas atuando na supressão dos vórtices, que por sua vez é balanceado pelas cisões poliméricas, o que sustenta o nível máximo de redução de arraste por determinado período. Com a contínua degradação, a turbulência torna a se intensificar, partindo de um estado de equilíbrio para um regime permanente final, no qual a redução de arraste assume um valor assintótico e a massa molecular média assume um valor mínimo. É pertinente notar, ainda, que  $DR_{assint}$  é maior que zero para toda a faixa de  $Re$  estudada, indicando que, mesmo após a degradação, os polímeros são capazes de promover redução de arraste.

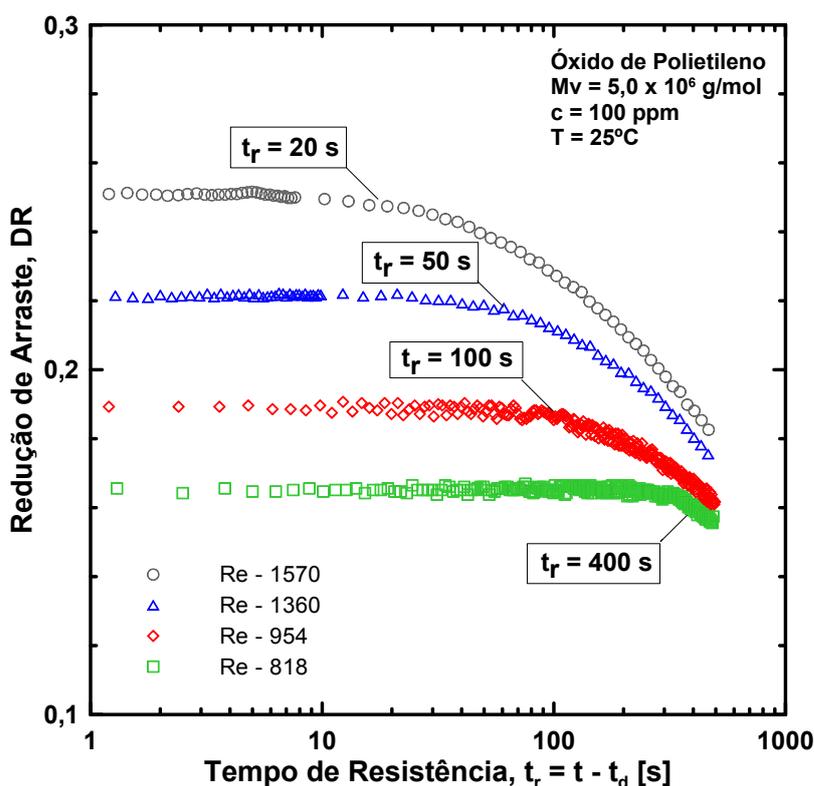


**Figura 3.7:** Redução de arraste em função do número de ciclos de teste.

Nos períodos correspondentes ao tempo de desenvolvimento e tempo de resistência, a degradação nas soluções de PEO, embora ocorra, não é evidente. A Figura 3.7 ilustra a importância relativa das cisões moleculares no início dos testes discutidos anteriormente.  $DR$  é apresentado em função do tempo, fixando-se o número de Reynolds em 1360 durante 15 segundos ( $t < t_d + t_r$ ).

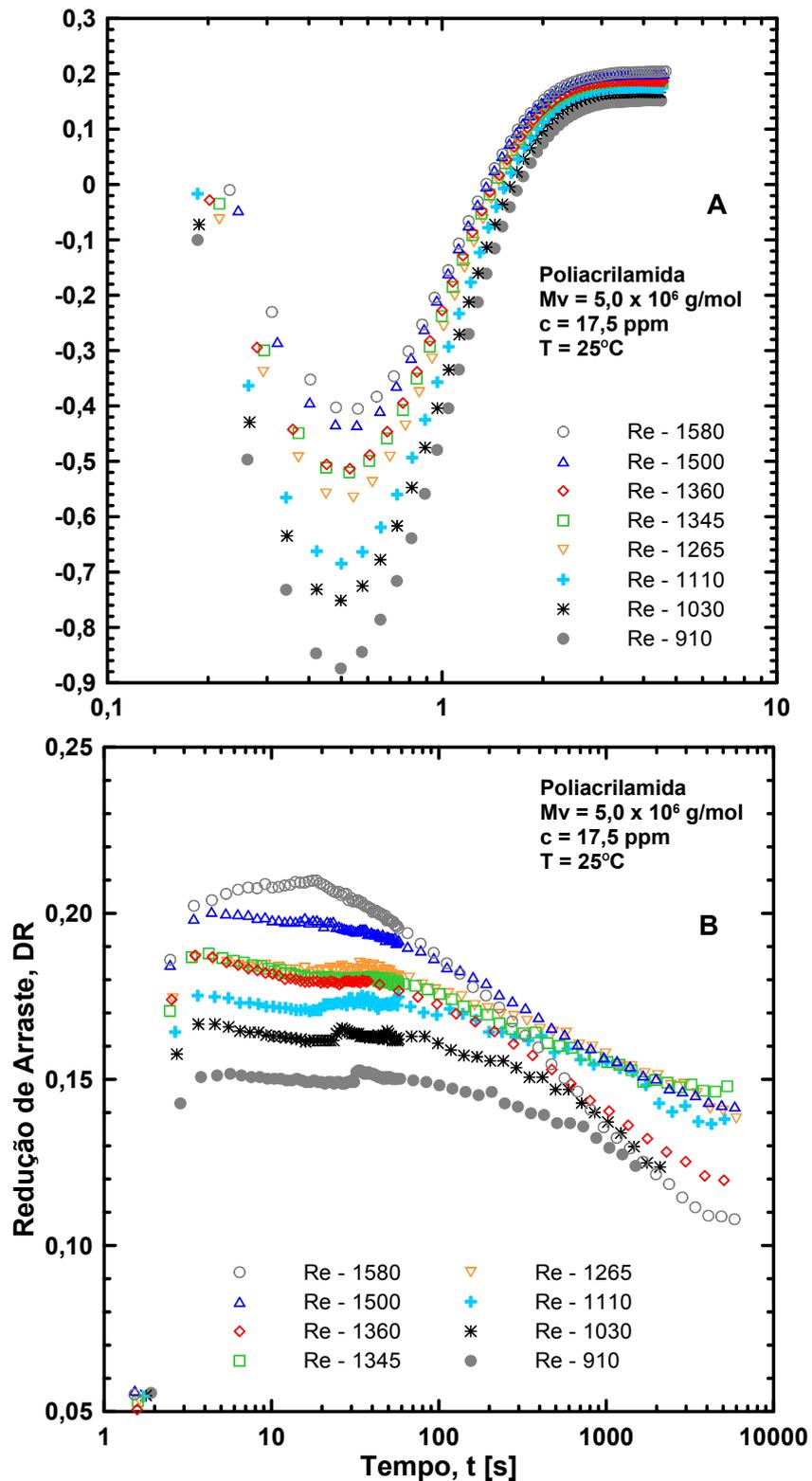
Uma única amostra de 100 ppm de PEO,  $5,0 \times 10^6$  g/mol, a  $25^\circ\text{C}$ , é submetida a 51 testes consecutivos. Entre os testes, permite-se que a amostra repouse por 60 segundos. Somente após o quarto teste (4º ciclo) é percebida uma pequena perda de eficiência na redução de arraste causada por degradação. Assim, pode-se supor que as cisões moleculares no inícios dos testes apresentados na Figura 3.6 são desprezíveis.

O tempo de desenvolvimento e o tempo de resistência são claramente funções decrescentes de  $Re$ . Recorrendo-se uma vez mais à Figura 3.6.B, nota-se que  $t_d$  varia de 300 [s], no menor  $Re$ , a 10 [s], no maior  $Re$ . A Figura 3.8 expõe os efeitos do número de Reynolds sobre  $t_r$ . O tempo de resistência diminui dramaticamente de 400 [s], no menor  $Re$ , para 20 [s], no maior  $Re$ . Como esperado, a degradação das macromoléculas é intensificada com o aumento da turbulência (veja [33], [34], [35], [40] e [66]).

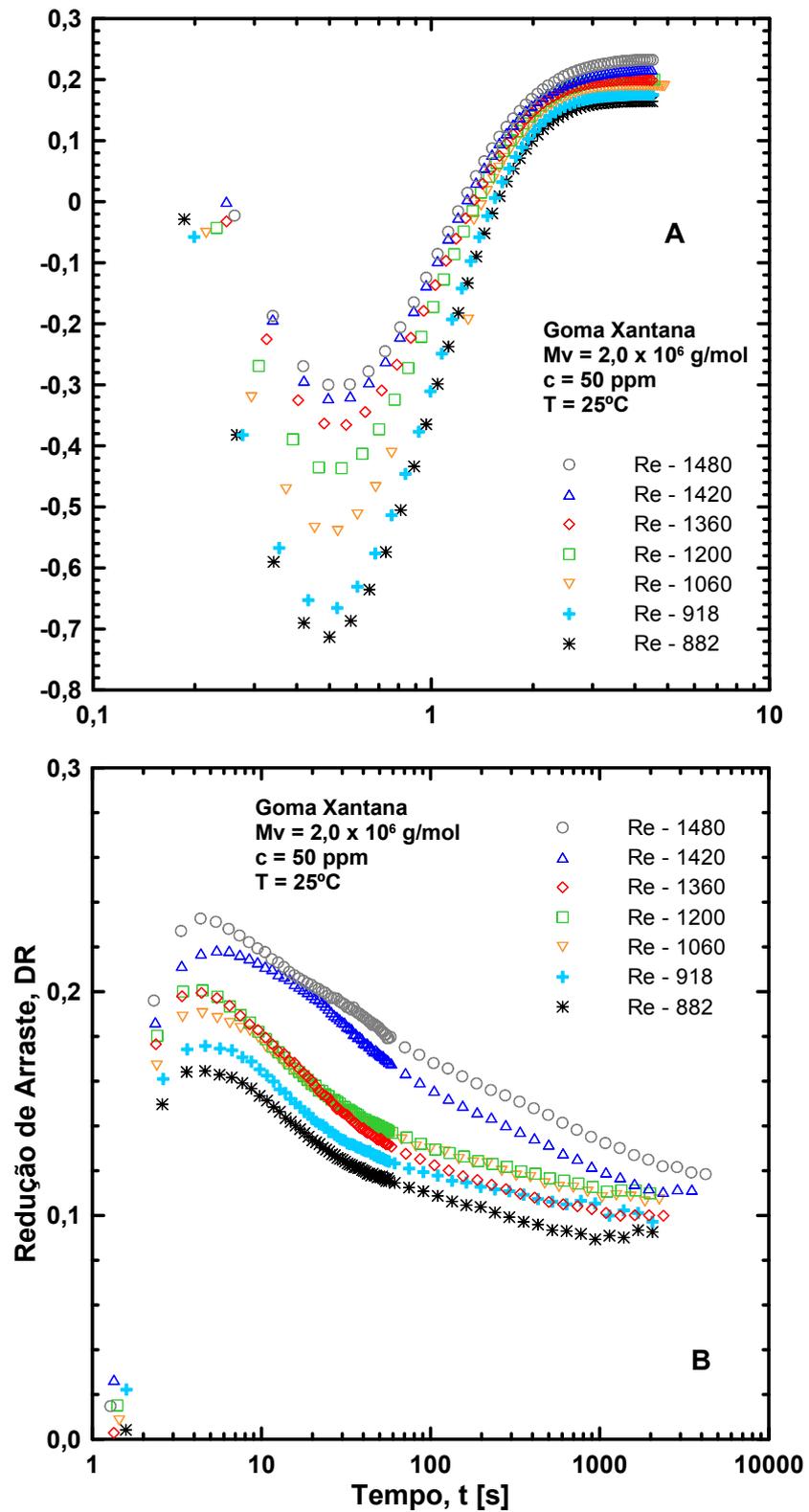


**Figura 3.8:** Variação do tempo de resistência,  $t_r$ , nas soluções de PEO, em função do número de Reynolds.

As Figuras 3.9 e 3.10 abordam os efeitos da variação do número de Reynolds na redução de



**Figura 3.9:** Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste com soluções de PAM, 17,5 ppm e  $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . A temperatura de teste é mantida a  $25^\circ\text{C}$ .



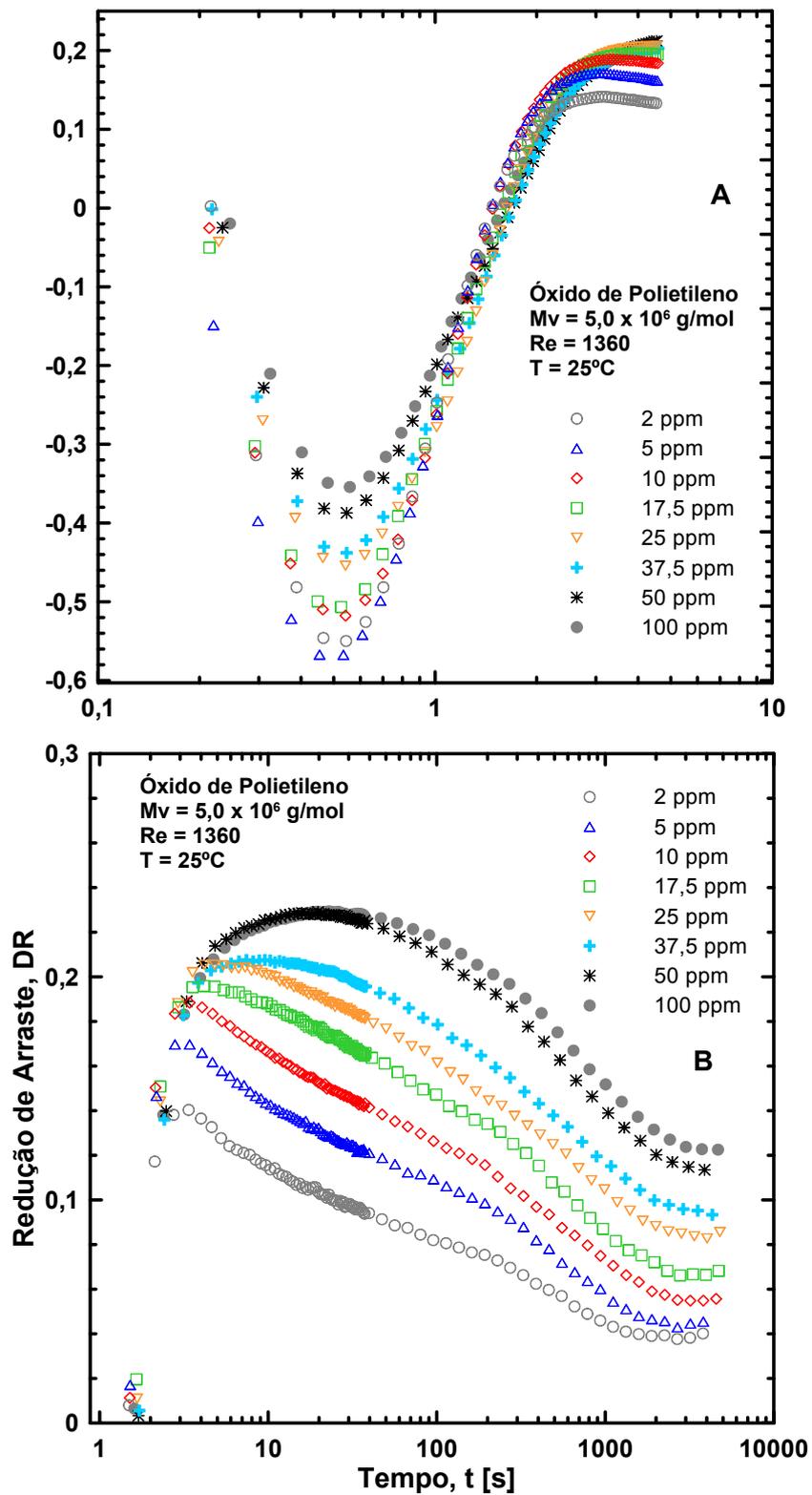
**Figura 3.10:** Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste com soluções de XG, 50 ppm e  $2,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . A temperatura de teste é mantida a  $25^\circ\text{C}$ .

arraste com soluções de PAM (17,5 ppm e  $5,0 \times 10^6$  g/mol) e XG (50 ppm e  $2,0 \times 10^6$  g/mol). Os testes são realizados fixando-se a temperatura em  $25^\circ\text{C}$ . Em ambos os polímeros, o desenvolvimento de  $DR$  ao longo do tempo guarda clara semelhança com o observado nos testes com soluções de PEO. Nas Figuras 3.9.A e 3.10.A, nota-se o inicial aumento do arraste provocado pelo esticamento abrupto das macromoléculas. Tal aumento é uma função decrescente de  $Re$ , como ressaltado anteriormente. Após assumir menor valor,  $DR(t)$  aumenta, atingindo  $DR_{max}$ , que, por sua vez, é uma função crescente de  $Re$ . Como mostram as Figuras 3.9.B e 3.10.B, a máxima redução de arraste é mantida por determinado período, a partir do qual  $DR(t)$  diminui, atingindo valor assintótico. Os efeitos de  $Re$  sobre os tempos de desenvolvimento e resistência são qualitativamente idênticos nas soluções de PEO, PAM e XG.

### 3.3.2 Efeitos de concentração no coeficiente de redução de arraste

A Figura 3.11 aborda a variação da redução de arraste com o tempo em uma faixa de concentração de PEO compreendida entre 2 ppm e 100 ppm. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$ ) e a temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ). A respeito do aumento inicial do arraste, destacado na Figura 3.11.A, é observado que  $DR_{min}$  assume valores maiores a medida que  $c$  aumenta. Com a acomodação das estruturas turbulentas,  $DR(t)$  passa a aumentar, atingindo  $DR_{max}$ . É provável que o aumento da concentração cause maior alteração no escoamento devido a supressão de uma maior quantidade de vórtices. Como resultado,  $DR_{max}$  aumenta com  $c$ . Não obstante, nota-se na Figura 3.11.B que os valores de máxima redução de arraste alcançados com soluções de 50 ppm e 100 ppm são idênticos. Conclui-se, portanto, que a partir de um determinado valor de concentração considerado crítico, obtém-se uma solução polimérica saturada na qual o aumento de  $c$  não provoca aumento em  $DR_{max}$ , como indicam Choi et al. [42] e [43] e Sohn et al. [46]. Em outras palavras, nenhuma alteração adicional no escoamento é provocado pelo aumento da concentração polimérica.

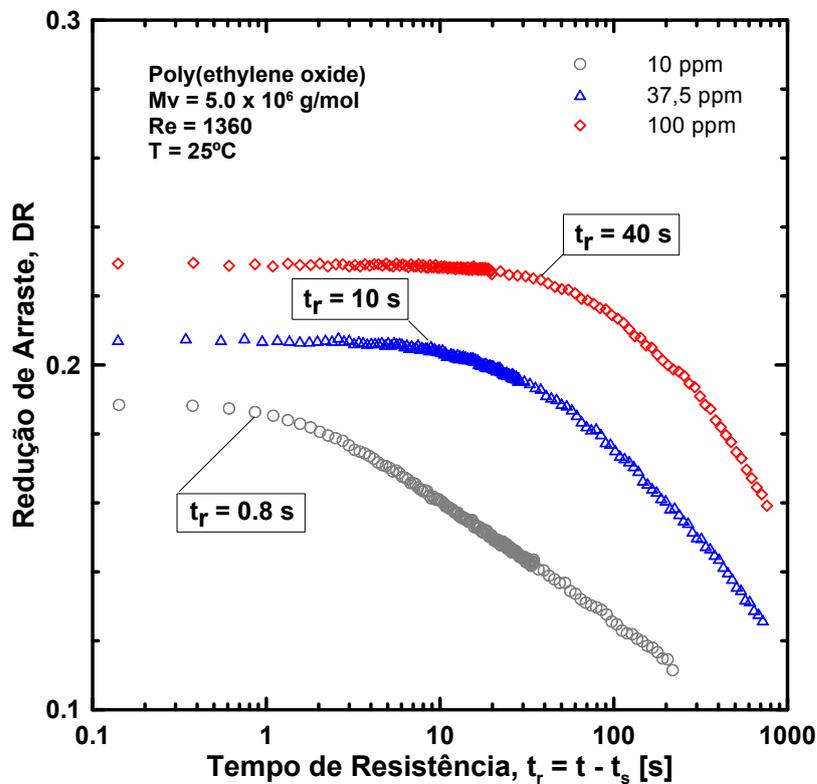
O tempo de desenvolvimento é claramente uma função crescente de  $c$ . A 2 ppm,  $t_d$  é menor que 2 [s], atingindo 20 [s] a 100 ppm. Uma vez que o aumento da concentração provoca maior quantidade de distúrbios no escoamento, o tempo necessário para a acomodação das estruturas turbulentas é igualmente aumentado. O mesmo efeito de concentração é reportado por Somandepalli et al. [64] em uma análise experimental da redução de arraste sobre placas



**Figura 3.11:** Efeitos de concentração na redução de arraste com soluções de PEO,  $5,0 \times 10^6$  g/mol. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e  $25^\circ C$ , respectivamente.

planas. Segundo os referidos autores, a distância do ponto de injeção dos polímeros a partir da qual a máxima redução de arraste é apreciada aumenta com o aumento de  $c$ .

O período no qual  $DR(t)$  sustenta seu valor máximo,  $t_r$ , é, assim como  $t_d$ , uma função crescente de  $c$ . A Figura 3.12 mostra o efeito de concentração sobre o tempo de resistência. Com uma solução de 10 ppm,  $t_r$  é menor que 1 [s], passando a 40 [s] na solução com 100 ppm. Sugere-se que esse comportamento esteja associado a dois motivos. O primeiro baseia-se na hipótese de que as macromoléculas são esticadas e degradadas gradualmente [65]. O aumento da concentração eleva o número de moléculas disponíveis para sustentar a supressão dos vórtices por maior tempo. O segundo motivo está relacionado ao aumento de viscosidade extensional,  $\eta_e$ , decorrente do aumento de  $c$ , como afirmam Merrill e Horn [31]. A medida que  $\eta_e$  aumenta, a taxa de deformação extensional diminui, diminuindo os esforços sobre cada macromolécula e, portanto, reduzindo as taxas de cisões. Conclui-se, portanto, que o aumento da concentração retarda o processo de degradação, tendência confirmada por Paterson e Abernathy [33], Moussa e Tiu [34] e Sohn e coautores [46].



**Figura 3.12:** Variação do tempo de resistência,  $t_r$ , nas soluções de PEO, em função da concentração polimérica.

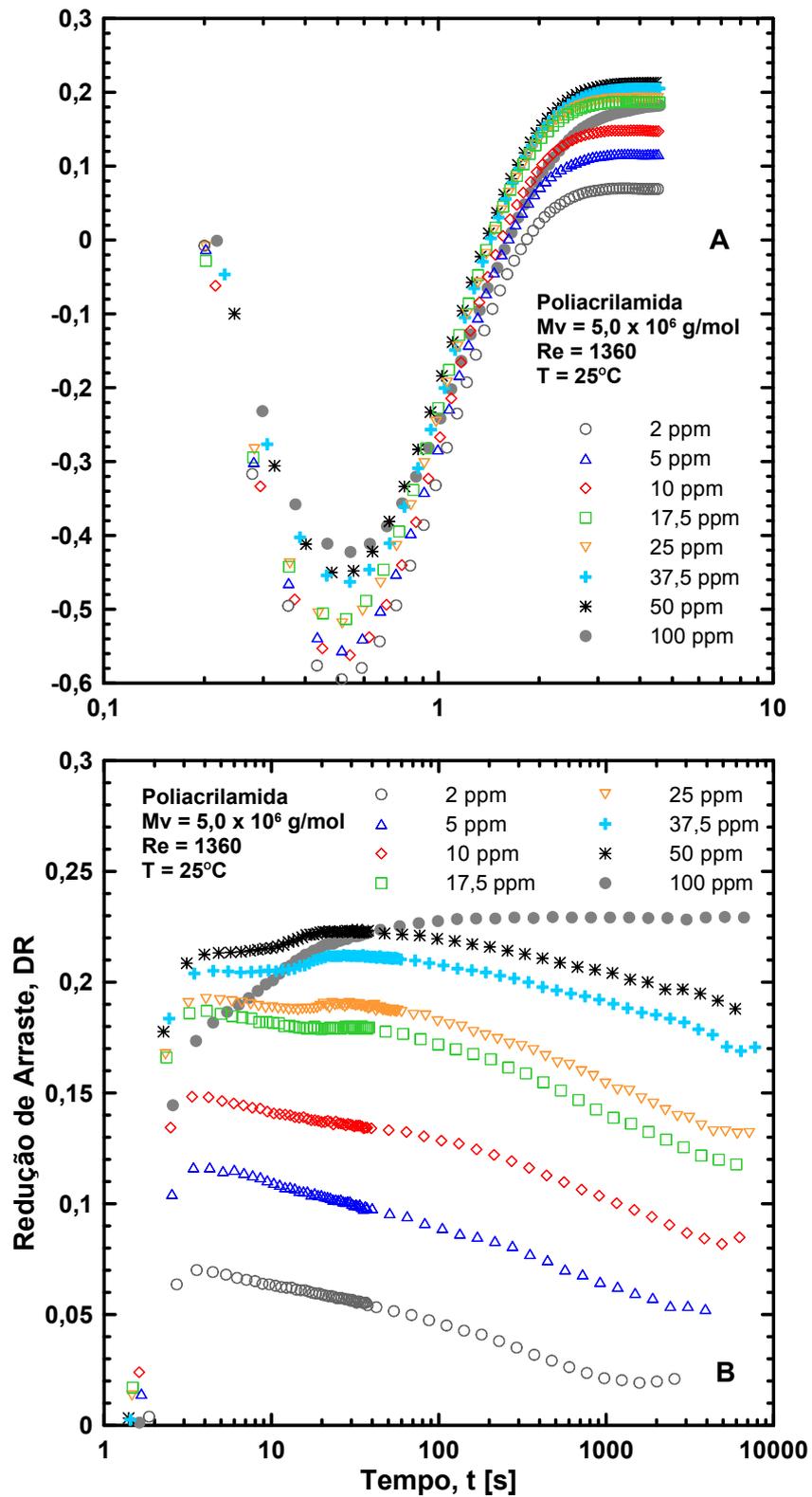
A Figura 3.13 mostra a variação da redução de arraste com o tempo, variando-se a concentração de PAM,  $5,0 \times 10^6$  g/mol, de 2 ppm a 100 ppm. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente, durante 7200 segundos. De modo geral, os efeitos de concentração em  $DR(t)$  com PEO e PAM são similares ao longo de todo o teste. Porém, é interessante notar que os níveis de redução de arraste alcançados com soluções de PEO são maiores que os obtidos com soluções de PAM, em toda a faixa de concentração avaliada. Provavelmente, isso está relacionado à elasticidade de cada polímero. Recorrendo-se uma vez mais à Figura 2.6, observa-se que o PEO,  $5,0 \times 10^6$  g/mol, possui maior  $G'$  dentre os polímeros estudados, indicando sua maior elasticidade.

Nas soluções de PAM, o tempo de desenvolvimento é uma função crescente de  $c$ , como constatado nas soluções de PEO. No entanto, a acomodação da estruturas turbulentas ocorre mais rapidamente em soluções de PAM e a máxima redução de arraste é observada mais rapidamente. Isso possivelmente está relacionado ao fato de suas macromoléculas ocuparem volumes maiores em repouso (estão menos enoveladas), antecipando a acomodação dos vórtices.

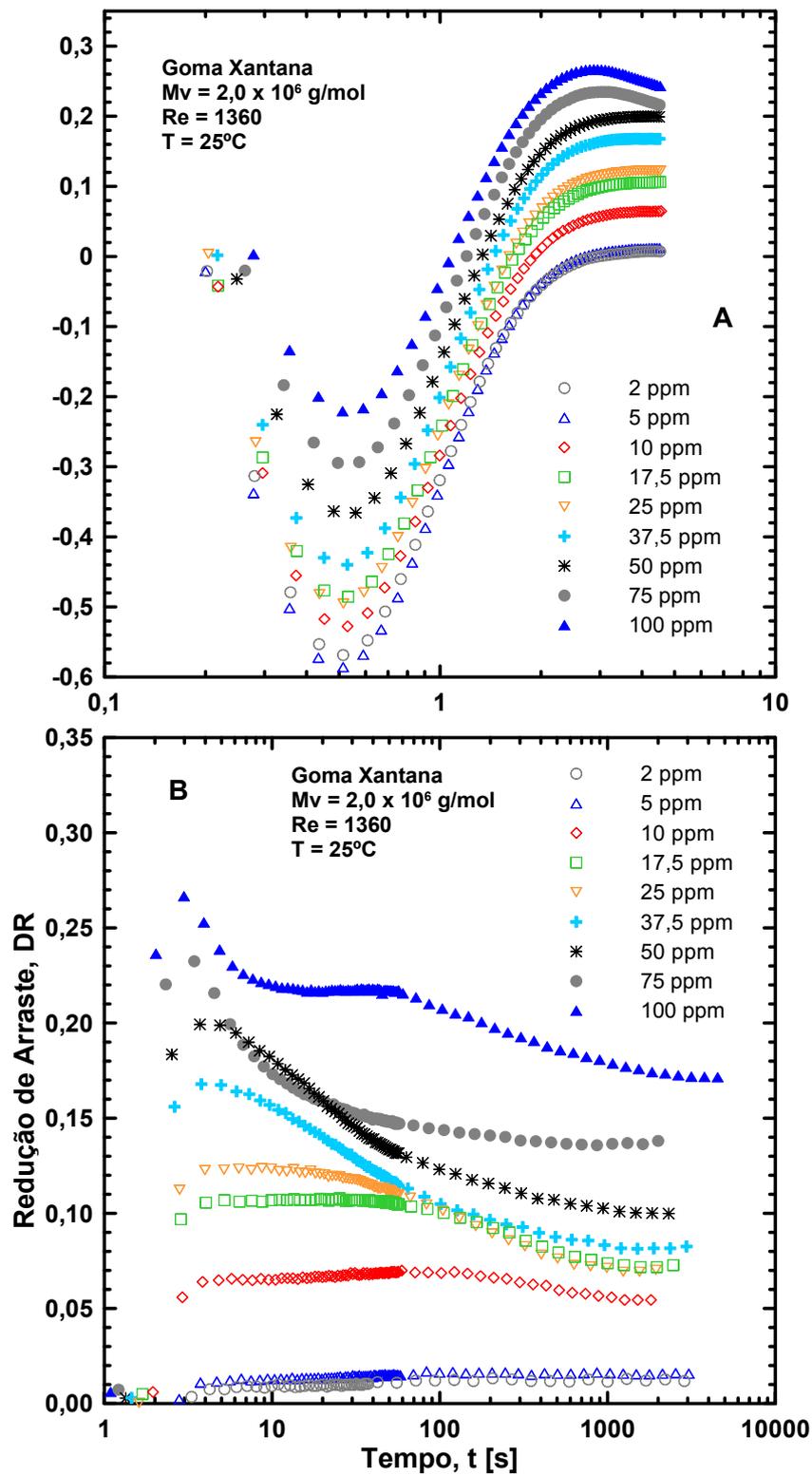
O tempo de resistência nas soluções de PAM segue a mesma tendência constatada nas soluções de PEO, como mostra na Figura 3.13.B. Comparado-se, todavia, as curvas de 37,5 ppm de ambos os polímeros, nota-se que  $t_r$  é significativamente maior nas soluções de PAM, o que sugere que a degradação ocorre mais lentamente nesse polímero.

As Figuras 3.14 A e B abordam a variação da redução de arraste com o tempo para uma extensa faixa de concentração de XG: 2 ppm e 100 ppm. Durante os testes, o número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente. A evolução de  $DR$  ao longo do tempo é, novamente, similar às observadas nas soluções de PEO e PAM. Entre 2 ppm e 50 ppm, a goma xantana apresenta os menores níveis de redução de arraste, se comparada com o PEO ( $5,0 \times 10^6$  g/mol) e o PAM ( $5,0 \times 10^6$  g/mol). Com soluções de XG de 75 ppm e 100 ppm, picos de 23% e 27% de redução de arraste são alcançados, respectivamente. Porém, tais valores são sustentados por menos de 1 [s], e  $DR(t)$  logo passa a convergir para  $DR_{assint}$ .

É observado na Figura 3.14.B, que  $t_d$  e  $t_r$  são funções decrescentes de  $c$ , o que vai de encontro ao observado em soluções de PEO e PAM. Sabe-se que a goma xantana é considerada um polímero de cadeias rígidas. Presume-se, portanto, que sua degradação seja acentuada no início



**Figura 3.13:** Efeitos de concentração na redução de arraste com soluções de PAM,  $5,0 \times 10^6$  g/mol. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente.



**Figura 3.14:** Efeitos de concentração na redução de arraste com soluções de XG,  $2,0 \times 10^6$  g/mol. O Número de Reynolds e a temperatura foram fixados em 1360 e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente.

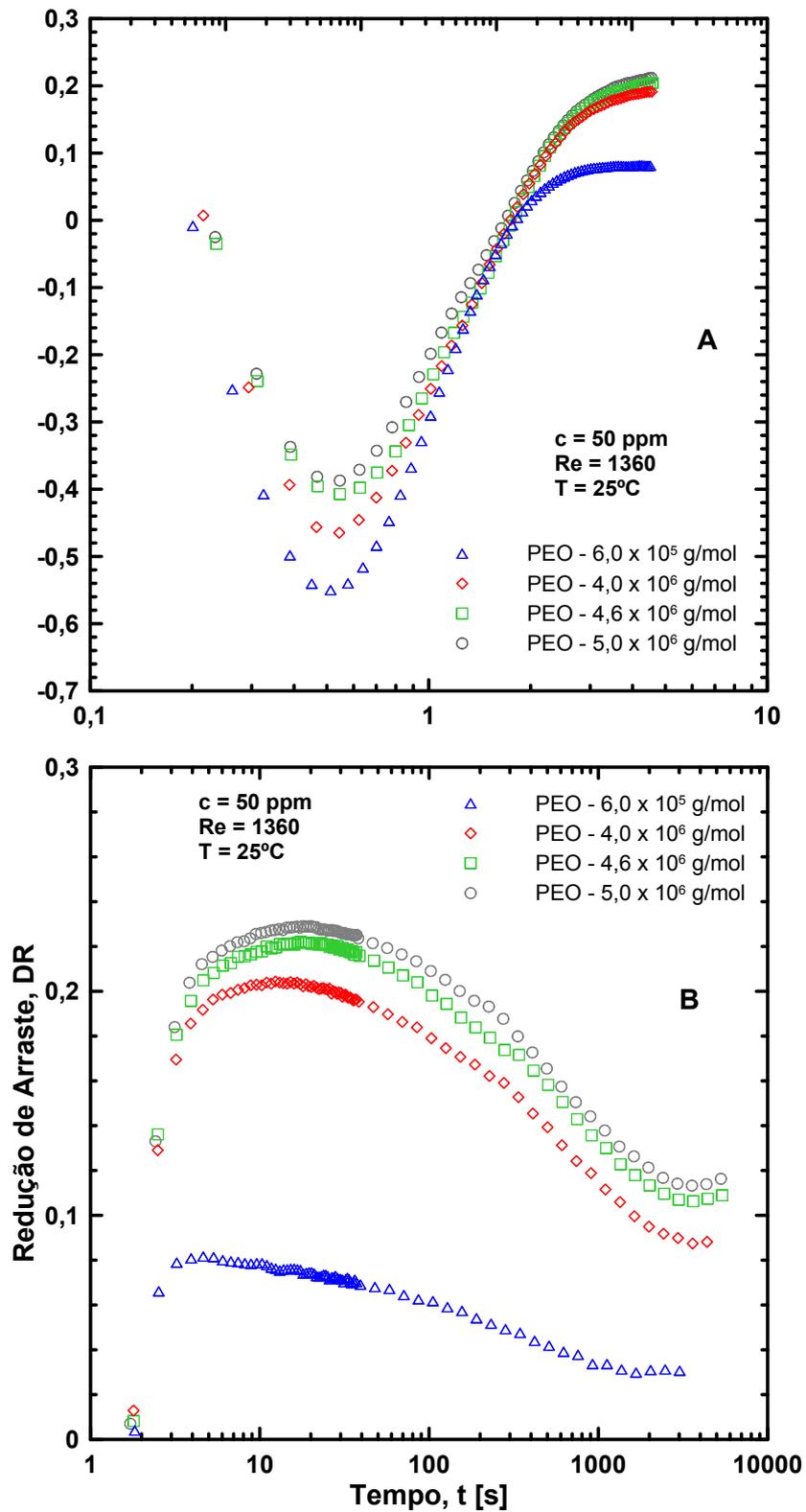
dos experimentos. Acompanhando-se o desenvolvimento da curva de 2 ppm, nota-se que a máxima redução de arraste de 1% é atingida após 4 [s] de teste. Contudo, sendo a taxa de cisão polimérica acentuada no início do processo (dada a rigidez da XG), sugere-se que todas as macromoléculas de XG estejam completamente degradadas no momento em que as estruturas turbulentas se acomodam. Assim, o que se observa após 4 [s],  $DR_{max}$ , equivale, também, a  $DR_{assint}$  ( $DR_{max} = DR_{assint}$ ). A medida que a concentração aumenta, as tensões atuando sobre cada macromolécula diminuem e a degradação se torna menos intensa, como discutido anteriormente. Em resposta, os valores de  $DR_{max}$  e  $DR_{assint}$  se tornam diferentes, se afastando mais a medida que  $c$  aumenta. Como resultado,  $t_d$  e  $t_r$  diminuem com o aumento de  $c$ .

### 3.3.3 Efeitos de massa molecular no coeficiente de redução de arraste

A Figura 3.15 ilustra os efeitos da variação da massa molecular na redução de arraste com soluções de PEO. A concentração, o número de Reynolds e a temperatura de teste são mantidos fixos em 50 ppm, 1360 e 25°C, respectivamente. É observado na Figura 3.15.A que  $DR_{min}$  assume valores menores a medida que  $M_v$  diminui. Com a acomodação das estruturas turbulentas,  $DR(t)$  aumenta, atingindo  $DR_{max}$ . Uma vez que os polímeros de maior massa molecular ocupam maiores espaços no escoamento, esses suprimem maior número vórtices. Assim, como exposto na Figura 3.15.B,  $DR_{max}$  é uma função crescente de  $M_v$  (veja [16], [20], [33], [21], [44] e [35]). No entanto, a variação de  $DR_{max}$  diminui a medida que  $M_v$  aumenta, o que indica uma saturação polimérica na solução, comportamento análogo ao observado com o aumento da concentração. Conclui-se, então, que a partir de determinado valor de massa molecular considerado crítico, obtém-se uma solução saturada para a qual o aumento de  $M_v$  não provoca aumento em  $DR_{max}$ , como reportam Choi et al. [42] e [43] e Sohn et al. [46].

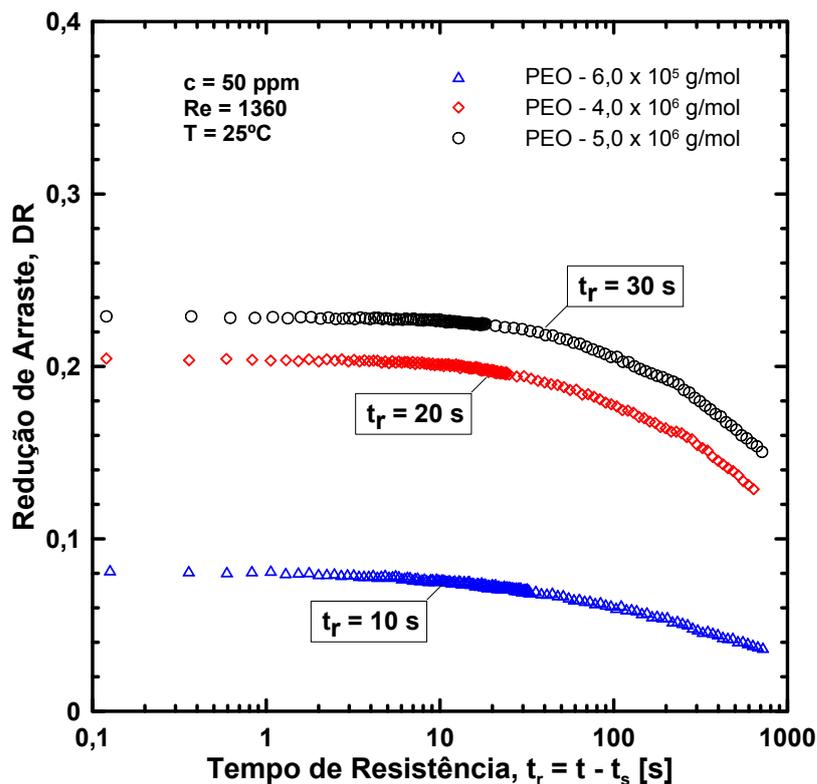
Os efeitos de massa molecular sobre o tempo de desenvolvimento são análogos aos verificados para a concentração. O tempo de desenvolvimento é uma função crescente de  $M_v$ , como evidenciado na Figura 3.15.B. Considerando-se que o aumento de massa molecular provoca maior quantidade de distúrbios no escoamento (suprimindo mais vórtices), o tempo necessário à acomodação das estruturas turbulentas é igualmente acrescido.

Em relação ao tempo de resistência, supõe-se que polímeros com massas moleculares maiores



**Figura 3.15:** Efeitos de massa molecular na redução de arraste com soluções de PEO, 50 ppm. O número de Reynolds e a temperatura são fixados em 1360 e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente.

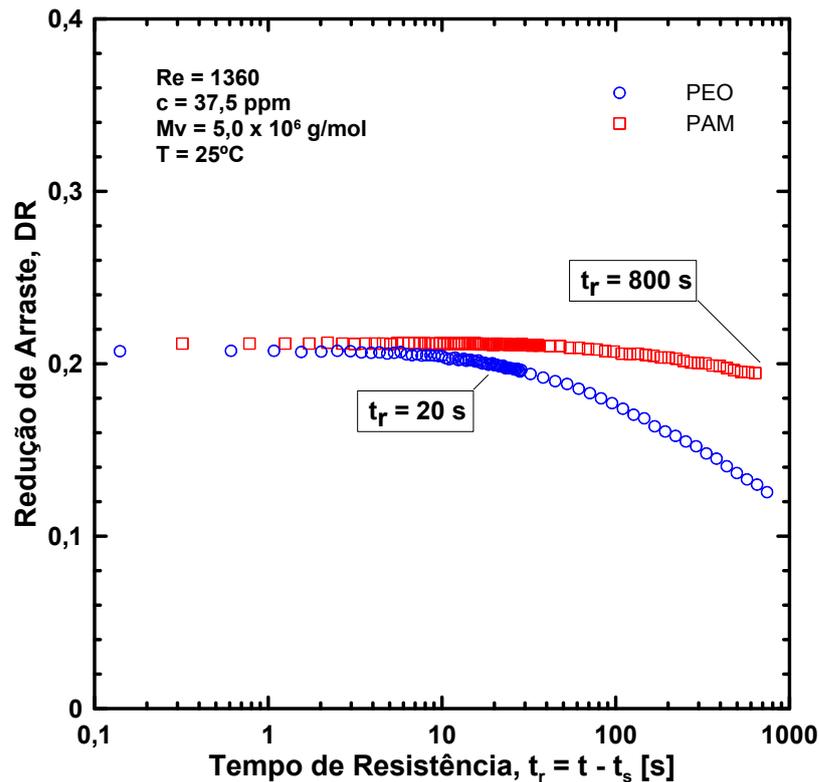
devam sofrer um número maior de fragmentações para que se verifique uma perda de eficiência na redução de arraste, o que torna  $t_r$  uma função crescente de  $M_v$ , como ilustra a Figura 3.16. Adicionalmente,  $\eta_e$  é, também, função crescente de  $M_v$ , o que implica em um decréscimo da taxa de degradação, uma vez que  $\dot{\gamma}_e$  diminui, diminuindo os esforços sobre cada macromolécula. Consta-se, assim, que o aumento da massa molecular retarda o processo de degradação polimérica, como mostram Moussa e Tiu [34].



**Figura 3.16:** Variação do tempo de resistência,  $t_r$ , nas soluções de PEO, em função da concentração polimérica.

Na Figura 3.17, são comparados o tempos de resistência nas soluções de 37,5 ppm de PEO e PAM, ambos com massa molecular igual a  $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . Nota-se que o valor de  $t_r$  na solução de PAM é quarenta vezes maior que o observado na solução de PEO, indicando que a taxa de degradação do PEO é mais efetiva. Na literatura, são encontrados estudos que comparam as degradações sofridas por PEO e PAM ([50] e [67]), os quais apontam o PAM como um polímero menos suscetível à degradação. Vanapalli et al. [67], investigando o mecanismo de degradação polimérica, em soluções de PEO e PAM, em nível microscópico, reportaram que as macromoléculas de PAM sofrem menos cisões devido a maior estabilidade de suas ligações

moleculares. Zakin e Hunston [68] e Kim et al. [45] constroem hipóteses baseadas no raio de giração das macromoléculas em repouso, concluindo que a degradação é menor quando o polímero se encontram diluído em "bom solvente", o que, por sua vez, é sustentado por Nakano e Minoura [69] e Brostow [70].

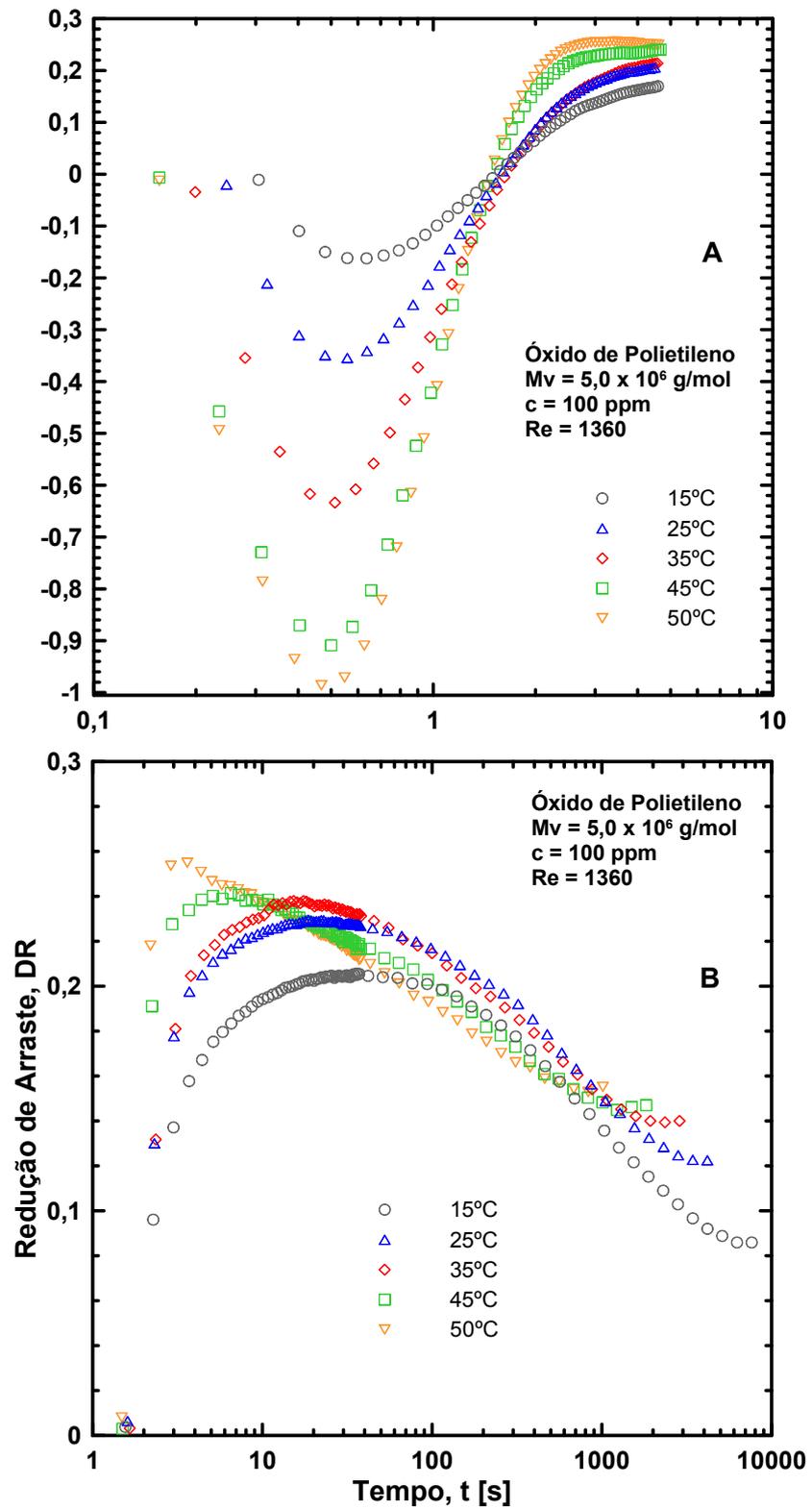


**Figura 3.17:** Variação do tempo de resistência,  $t_r$ , nas soluções de PEO e PAM, em função da massa molecular.

### 3.3.4 Efeitos de temperatura no coeficiente de redução de arraste

Para analisar os efeitos de temperatura sobre a variação da redução de arraste com o tempo, experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds, a concentração e a massa molecular para  $15^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C}$ .

A Figura 3.18 aborda os impactos da variação de  $T$  em  $DR(t)$  utilizando-se soluções de 100 ppm de PEO,  $5,0 \times 10^6$  g/mol. Inicialmente, nota-se que  $DR(t)$  atinge patamares inferiores



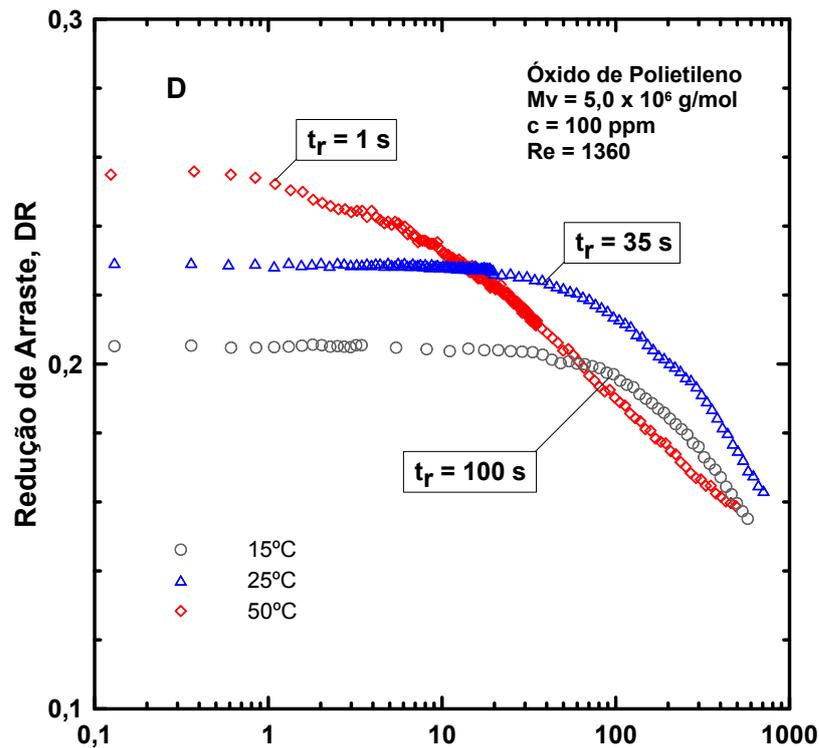
**Figura 3.18:** Efeitos de temperatura na redução de arraste com soluções de PEO, 100 ppm e  $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . O número de Reynolds é mantido fixo e igual 1360.

menores a medida que  $T$  aumenta, como destacado na Figura 3.18.A. Em seguida, com o aumento da redução de arraste,  $DR(t)$  atinge seu valor máximo. Observa-se na Figura 3.18.B que  $DR_{max}$  se torna maior com o aumento de  $T$ , como reportam Sohn e coautores [46] em um trabalho experimental empregando discos rotativos. Sabe-se que o aumento da temperatura provoca o aumento do raio de giração das macromoléculas. Brostow [70] ressalta que, para um determinado polímero, o aumento de seu raio de giração eleva os níveis de redução de arraste alcançados, uma vez que suas macromoléculas percorrem maiores volumes de solvente, suprimindo maior quantidade de vórtices. Como resultado da degradação polimérica,  $DR(t)$  diminui até assumir um valor assintótico. Claramente, o aumento da temperatura reduz os tempos de resistência e desenvolvimento. Ainda,  $DR_{assint}$  é uma função crescente de  $T$ , tendência também confirmada por Sohn e coautores [46].

A Figura 3.18.B mostra que o tempo de desenvolvimento é fortemente influenciado pela temperatura, apresentando-se como uma função decrescente de  $T$ . A  $50^\circ\text{C}$ ,  $t_d$  é aproximadamente 2 [s], atingindo 30 [s] a  $15^\circ\text{C}$ . Pode-se supor que o aumento do raio de giração das macromoléculas, decorrente do aumento de temperatura, antecipe a acomodação das estruturas turbulentas, diminuindo  $t_d$ .

Na Figura 3.19 os resultados discutidos anteriormente são reapresentados de forma a evidenciar o efeito de temperatura sobre o tempo de resistência. Uma vez que a taxa de deformação extensional da solução aumenta com o aumento da temperatura (em função da diminuição de  $\eta_e$ ), presume-se que os esforços sobre as macromoléculas aumentem de igual forma, o que intensifica a taxa de degradação, diminuindo  $t_r$ .

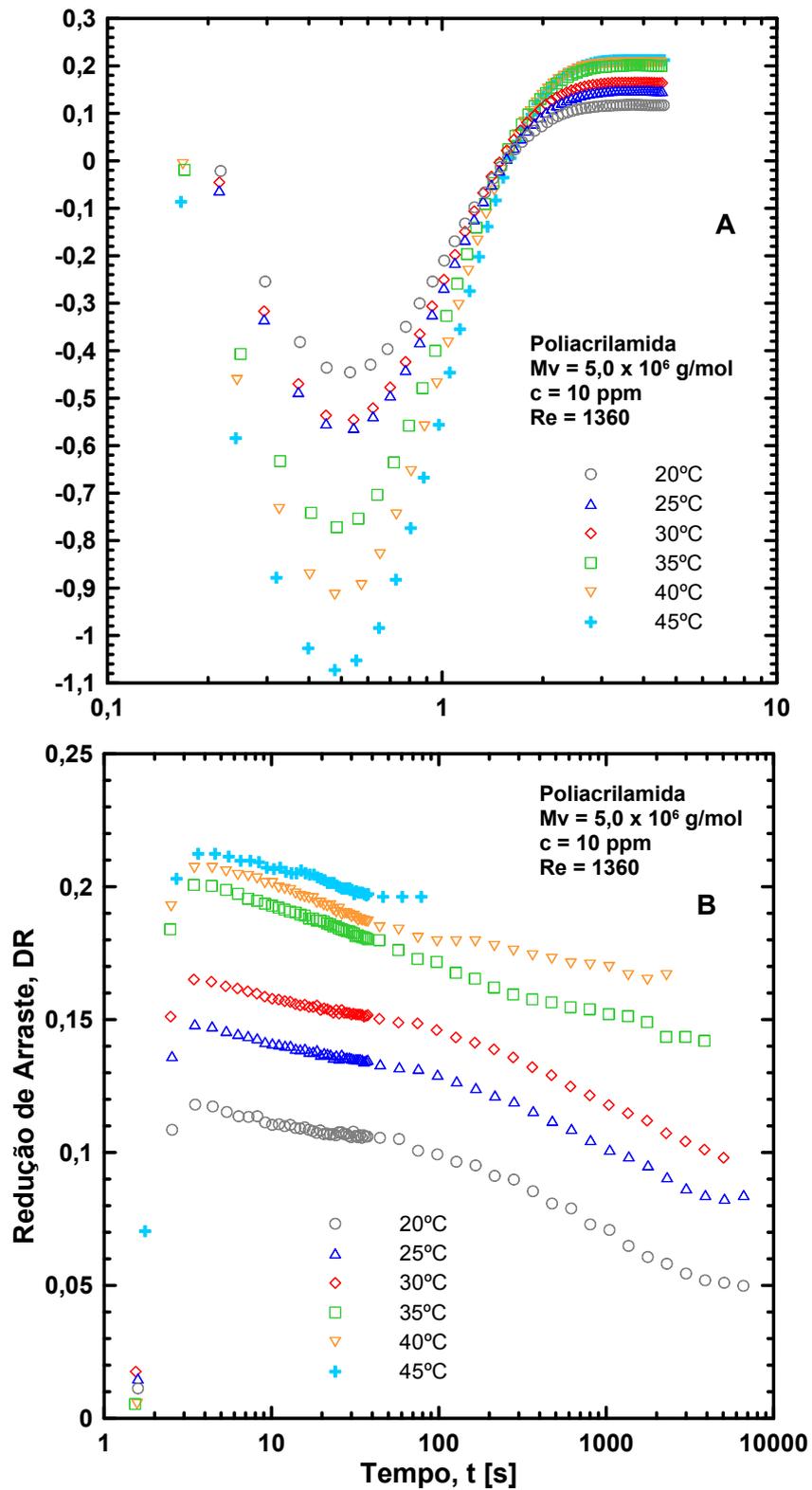
As Figuras 3.20 e 3.21 abordam os efeitos da variação da temperatura na redução de arraste com soluções de PAM (10 ppm e  $5,0 \times 10^6$  g/mol) e XG (50 ppm e  $2,0 \times 10^6$  g/mol). Os testes são realizados fixando-se o número de Reynolds em 1360. Em ambas as soluções, o desenvolvimento de  $DR$  ao longo do tempo guarda clara semelhança com o observado em soluções de PEO. Nas Figuras 3.20.A e 3.21.A, nota-se o aumento inicial do arraste provocado pelo esticamento abrupto das macromoléculas. Esse aumento do arraste é uma função crescente de  $T$ , como mencionado anteriormente. Após assumir um valor mínimo,  $DR(t)$  aumenta, atingindo  $DR_{max}$ , que, por sua vez, é uma função crescente de  $T$ . Como mostram as Figuras 3.20.B e



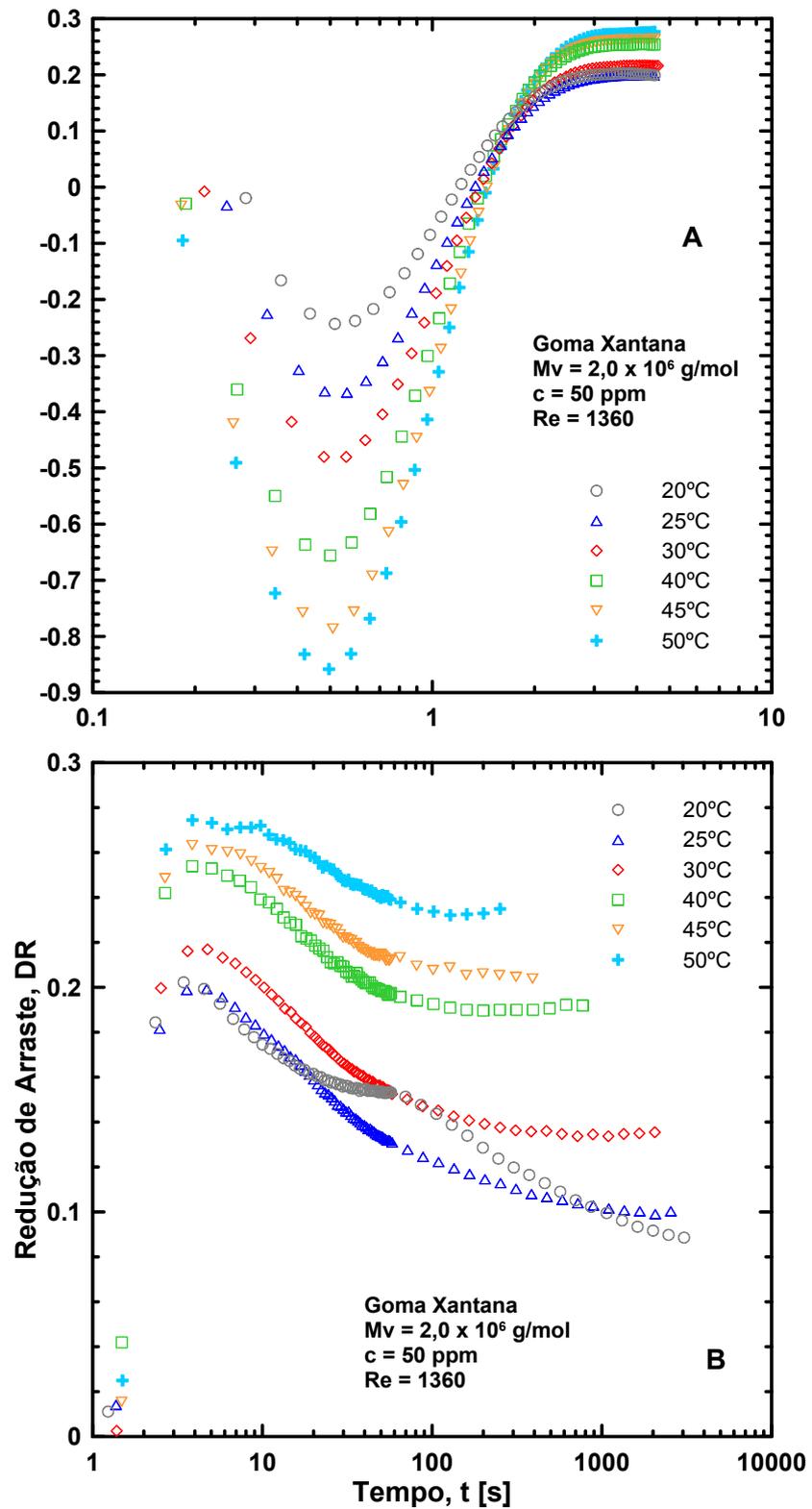
**Figura 3.19:** Variação do tempo de resistência,  $t_r$ , nas soluções de PEO, em função da temperatura.

3.21.B, a máxima redução de arraste é mantida por determinado período, a partir do qual  $DR(t)$  diminui até seu valor assintótico.

Os efeitos de temperatura sobre os tempos de desenvolvimento e resistência são idênticos nas soluções de PEO, PAM e XG, como mostram as Figuras 3.18, 3.20 e 3.21. No entanto, em soluções de PAM e XG, as influências exercidas por  $T$  em  $t_d$  e  $t_r$  são menores. Em outras palavras, os tempos de desenvolvimento e resistência nas soluções de PAM e XG são menos sensíveis às variações de temperatura, se comparados a  $t_d$  e  $t_r$  nas soluções de PEO.



**Figura 3.20:** Efeitos de temperatura na redução de arraste com soluções de PAM, 10 ppm e  $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . O número de Reynolds é mantido fixo e igual 1360.



**Figura 3.21:** Efeitos de temperatura na redução de arraste com soluções de XG, 50 ppm e  $2,0 \times 10^6$  g/mol. O número de Reynolds é mantido fixo e igual 1360.

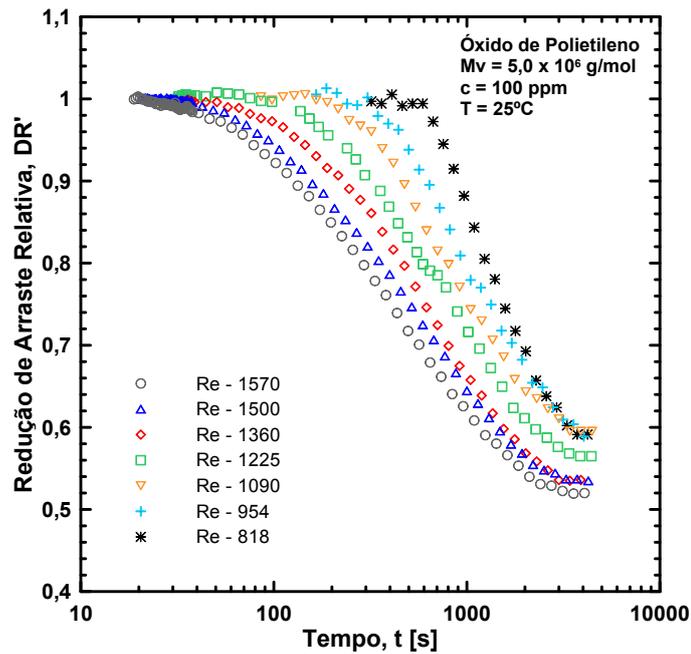
### 3.4 Efeitos de número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura no coeficiente de redução de arraste relativo

Os resultados das subseções anteriores, apresentados sob a perspectiva da redução de arraste em função do tempo, são reorganizados para destacar a degradação polimérica. O coeficiente de redução de arraste relativo ( $DR'$ ), definido anteriormente, é utilizado. Cada curva tem início em  $DR'_{max} = 1$ , variando até  $DR'_{assint}$  (fim do processo de degradação). A diferença  $1 - DR'_{assint}$  indica a perda de eficiência em redução de arraste causada por cisões macromoleculares.

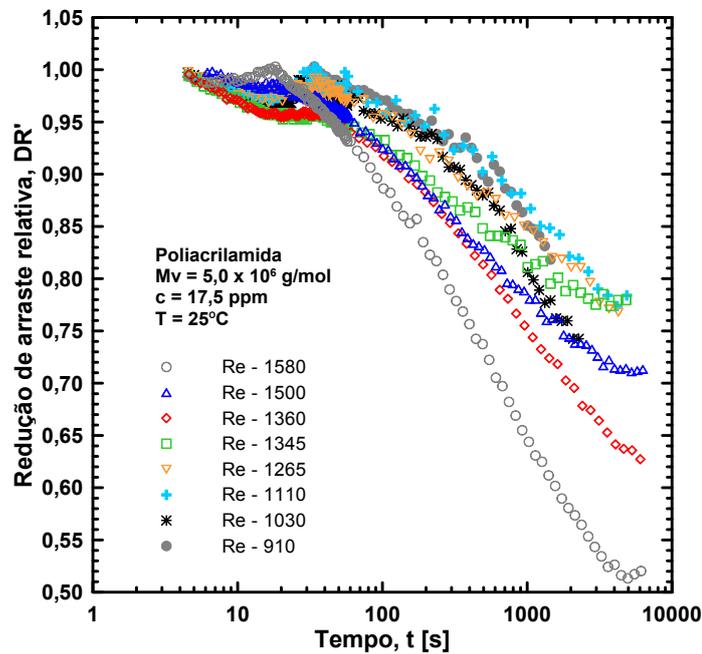
#### 3.4.1 Efeitos de número de Reynolds no coeficiente de redução de arraste relativo

Os efeitos da variação do número de Reynolds sobre o coeficiente de redução de arraste relativo nas soluções de PEO (100 ppm,  $5,0 \times 10^6$  g/mol) são ilustrados na Figura 3.22, construída a partir dos resultados apresentados na Figura 3.6. A degradação polimérica é intensificada com o aumento da turbulência, como reportam Minoura et al. [71] e Kalashnikov [40] em análises experimentais utilizando geometrias rotativas. A mesma tendência é observada em experimentos em dutos, como indicam Paterson e Abernathy [33], Moussa e Tiu [34], Vanapalli et al. [35] e Elbing et al. [66].

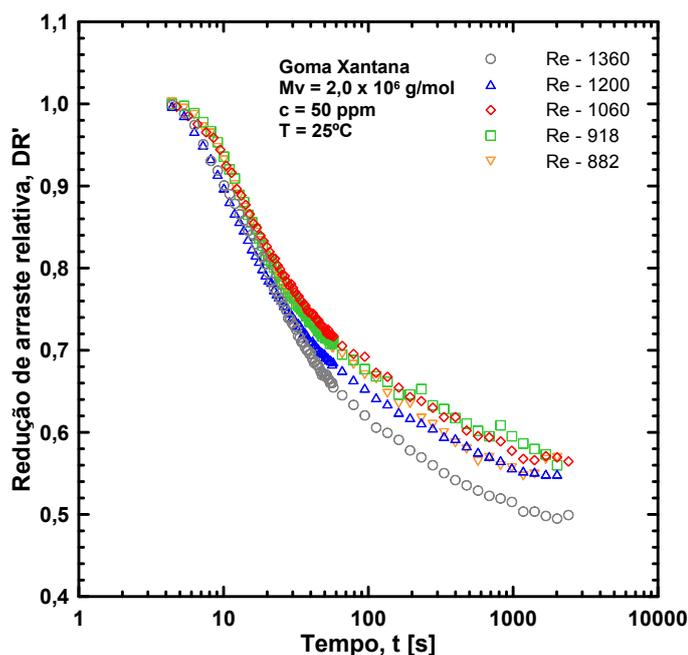
As Figuras 3.23 e 3.24 abordam os efeitos da variação do número de Reynolds no coeficiente de redução de arraste relativo nas soluções de PAM (17,5 ppm,  $5,0 \times 10^6$  g/mol) e XG (50 ppm,  $2,0 \times 10^6$  g/mol), respectivamente. Em ambas as soluções, a degradação é intensificada com o aumento de  $Re$ . Nas soluções de PAM,  $DR'_{assint}$  é fortemente influenciado por  $Re$ . Nota-se, ainda, que as cisões das macromoléculas se tornam claras após, aproximadamente, 100 segundos de teste. Nas soluções de XG, a degradação é acentuada nos primeiros segundos de experimento e as variações do número de Reynolds causam pequenas alterações em  $DR'_{assint}$ .



**Figura 3.22:** Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste relativa com soluções de PEO. Os experimentos são realizados fixando-se a concentração (100 ppm), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ) e a temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.23:** Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste relativa com soluções de PAM. Os experimentos são realizados fixando-se a concentração (17,5 ppm), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ) e a temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

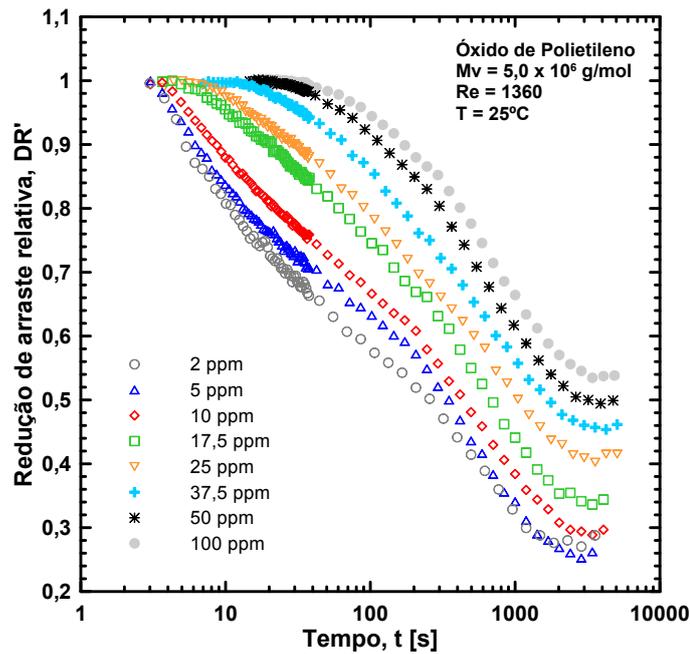


**Figura 3.24:** Efeitos de número de Reynolds na redução de arraste relativa com soluções de XG. Os experimentos são realizados fixando-se a concentração (50 ppm), a massa molecular ( $2,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ) e a temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Efeitos de concentração no coeficiente redução de arraste relativo

Utilizando os resultados apresentados na Figura 3.11, a Figura 3.25 ilustra os efeitos de concentração na degradação das moléculas de PEO (100 ppm,  $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ). É interessante observar que o aumento de  $c$  causa a redução das cisões poliméricas. O aumento do número de macromoléculas aumenta a resistência média da solução, tendência reportada por Paterson e Abernathy [33], Merrill e Horn [31], Moussa e Tiu [34], Choi et al. [37], Vanapalli et al. [35] e Elbing et al. [66]. Como discutido anteriormente, a viscosidade extensional da solução aumenta com o aumento da concentração, implicando na redução da taxa de deformação extensional e, conseqüentemente, da degradação.

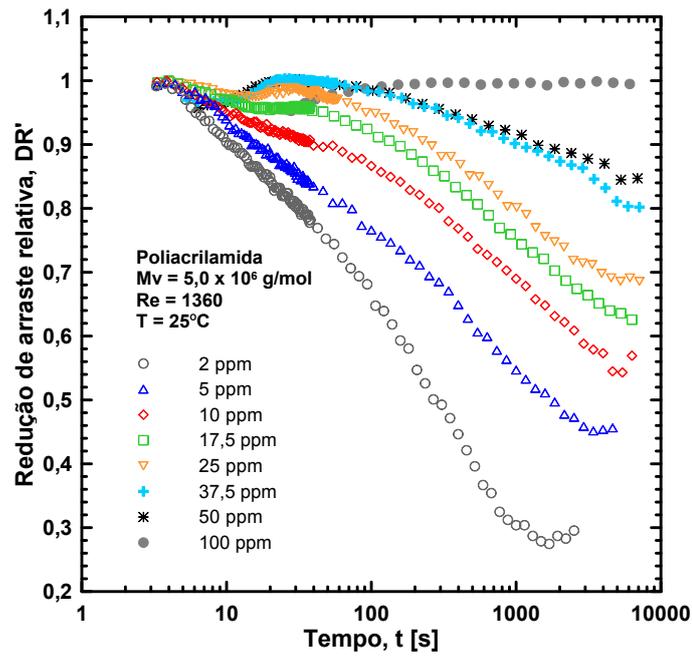
Figura 3.26 mostra que os efeitos de concentração nas soluções de PAM são análogos aos observados nas soluções de PEO: a cisões macromoleculares se tornam menos evidentes com o aumento de  $c$ . Contudo, a degradação é menos intensa nas soluções de PAM, em toda a faixa de concentração analisada. Vanapalli e coautores[67] afirmam que, fixando-se o número de Reynolds, a concentração, a massa molecular e a temperatura, as cadeias de PEO estão sujeitas



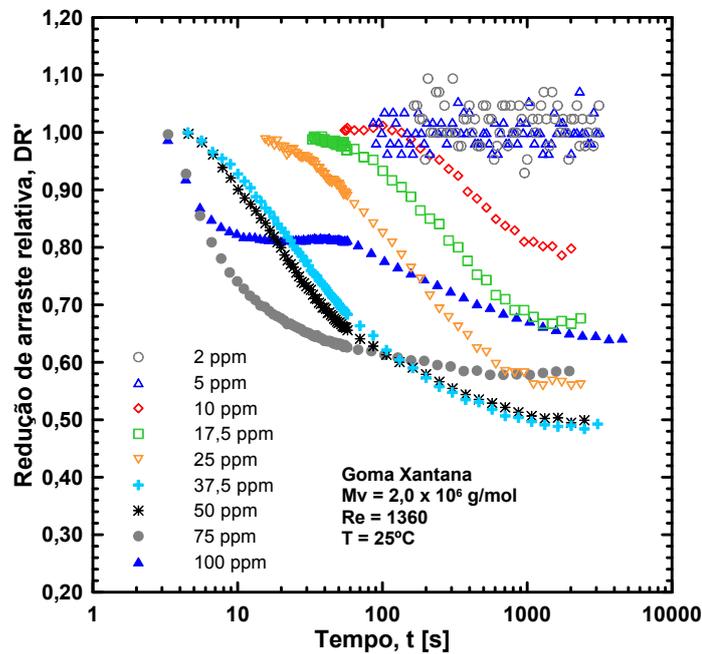
**Figura 3.25:** Efeitos de concentração na redução de arraste relativa com soluções de PEO. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$  g/mol) e a temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

a forças de arraste maiores que as experimentadas pelas cadeias de PAM. Assim, as macromoléculas de PEO se encontram mais esticadas, e sofrem conseqüentemente, um número maior de cisões. É interessante observar que a solução de 100 ppm de PAM mantém-se a 100% de eficiência em redução de arraste ao longo do tempo de teste.

A Figura 3.27 mostra os efeitos de concentração na variação do coeficiente de arraste relativo ao longo do tempo nas soluções de XG. Observa-se que, nas soluções de 2 ppm e 5 ppm,  $DR'$  permanece próximo de 1. Para soluções de 10 ppm a 37,5 ppm,  $DR'_{assint}$  é uma função decrescente de  $c$ . Em contrapartida, para soluções de 50 ppm a 100 ppm, o aumento de  $c$  implica no aumento de  $DR'_{assint}$ , comportamento constatado nas soluções de PEO e PAM. Como discutido anteriormente, uma vez que a XG possui cadeias rígidas, sugere-se que sua taxa de degradação seja acentuada no início dos experimentos, se intensificando com a diminuição de  $c$ . Conseqüentemente, para baixas concentração (2 ppm e 5 ppm), a acomodação das estruturas turbulentas ocorre quando as macromoléculas se encontram totalmente degradadas, tornando  $DR_{max} = DR_{assint}$ . Como resultado, nessas concentrações,  $DR'(t)$  permanece constante e igual a 1. A medida que  $c$  aumenta, a taxas de degradação diminui e as estruturas turbulentas



**Figura 3.26:** Efeitos de concentração na redução de arraste relativa com solução de PAM. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ) e a temperatura  $25^\circ\text{C}$ .



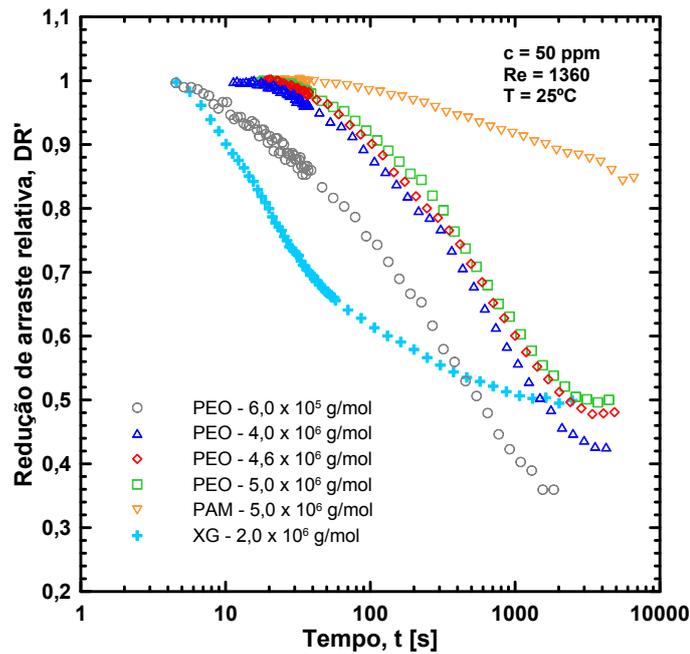
**Figura 3.27:** Efeitos de concentração na redução de arraste relativa com soluções de XG. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a massa molecular ( $2,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ ) e a temperatura  $25^\circ\text{C}$ .

se acomodam em instantes nos quais  $DR_{max} \neq DR_{assint}$ . Uma vez que  $DR_{max}$  se afasta de  $DR_{assint}$  com o aumento de  $c$ ,  $DR'_{assint}$  se torna uma função decrescente da concentração, como observado para soluções de 5 ppm a 37,5 ppm. Porém, a degradação diminui com o aumento de  $c$ , e, a partir de 37,5 ppm, nota-se que  $DR'_{assint}$  aumenta com o aumento de  $c$ , seguindo o comportamento do PEO e do PAM. Por fim, comparando-se as curvas de 100 ppm do PEO e da XG (Figuras 3.25 e 3.27), observa-se que a degradação é menor em soluções de XG, polímero menos flexível. Tais resultados vão ao encontro dos reportados por Hyot [72] e Paschkewitz e coautores [73] e indicam que a elasticidade, embora aumente os níveis de redução de arraste, intensifica a degradação polimérica.

### 3.4.3 Efeitos de massa molecular no coeficiente redução de arraste relativo

Os efeitos da variação da massa molecular sobre o coeficiente de redução de arraste relativo são ilustrados na Figura 3.28. Analisando-se as curvas das soluções de PEO, é possível concluir que a degradação polimérica diminui a medida que  $M_v$  aumenta. Imagina-se que o aumento de  $M_v$  aumente a viscosidade extensional da solução, diminuindo a taxa de deformação extensional e, conseqüentemente, os esforços sobre as macromoléculas. Como resposta, a degradação polimérica se torna menor a medida que  $M_v$  aumenta.

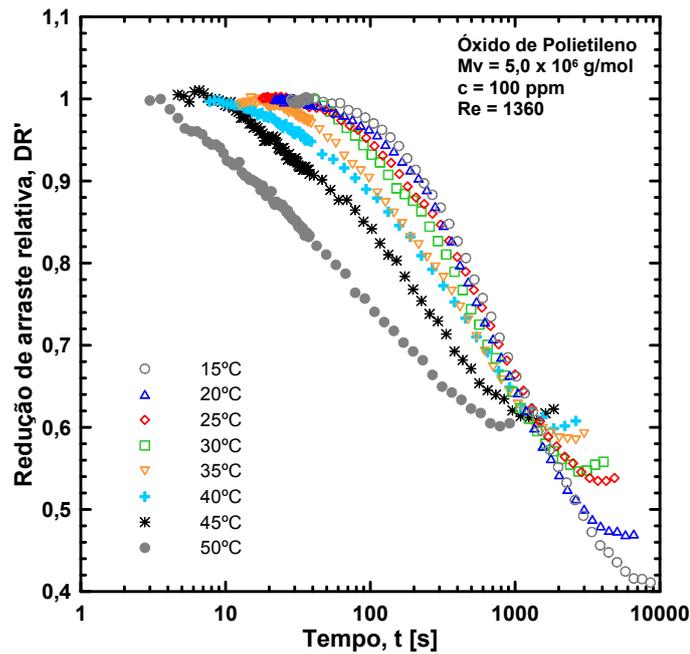
Fixando-se o número de Reynolds, a concentração, a massa molecular e a temperatura, pode-se comparar as degradações de PEO, PAM e XG. Observa-se na Figura 3.28 que o PAM é o polímero menos degradado, entre os investigados. Ainda, as soluções de PEO e XG apresentam o mesmo valor de  $DR'_{assint}$ . No entanto, como a amostra de goma xantana possui menor massa molecular, pode-se supor que esse polímero é menos suscetíveis à degradação. Analisando-se, ainda, a XG, nota-se que as cisões das macromoléculas são acentuadas nos primeiros segundos de teste, como discutido anteriormente e relatado por Choi e coautores [37].



**Figura 3.28:** Efeitos de massa molecular na redução de arraste relativa. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (50 ppm) e temperatura 25°C.

#### 3.4.4 Efeitos de temperatura no coeficiente redução de arraste relativo

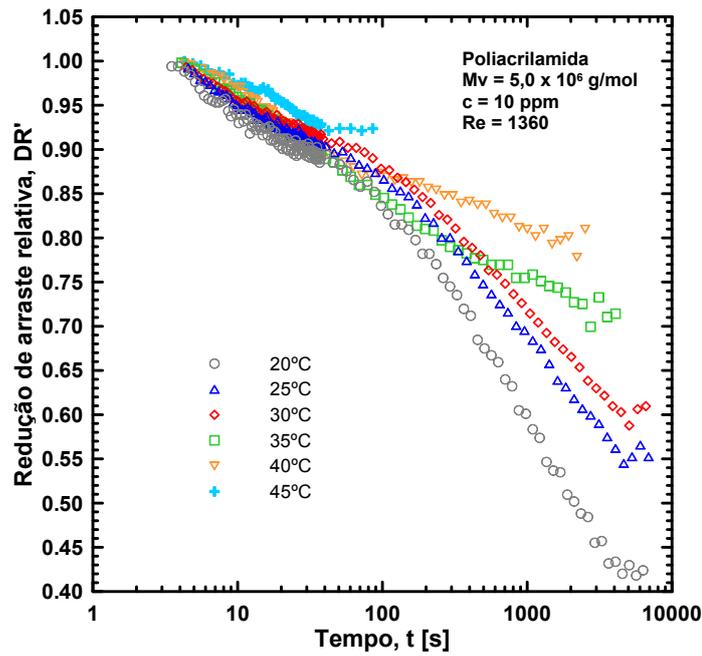
A Figura 3.29 mostra a variação da redução de arraste relativa com o tempo em uma ampla faixa de temperatura:  $15^{\circ}\text{C} \leq T \leq 50^{\circ}\text{C}$ . O número de Reynolds, a concentração e a massa molecular do PEO são mantidos fixos em 1360, 100 ppm e  $5,0 \times 10^6$  g/mol, respectivamente. Nota-se que o processo de degradação é acelerado pela temperatura e, conseqüentemente,  $DR'$  diminui com o aumento de  $T$ . Todas as curvas colapsam em um ponto comum, a partir do qual o efeito de temperatura assume uma tendência contrária, tornando  $DR'_{assint}$  uma função crescente de  $T$ . Entretanto, a partir de  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $DR'_{assint}$  diminui com o aumento da temperatura, o que sugere uma degradação térmica. Tal comportamento é consideravelmente diferente dos observados variando-se o número de Reynolds, a concentração e a massa molecular (Figuras 3.22, 3.25 e 3.28). Em recente trabalho, Hadri et al. [36] reportam efeitos de temperatura similares analisando as cisões macromoleculares em escoamentos turbulentos em dutos. Segundo os autores, abaixo de um determinado valor de temperatura considerado crítico,  $T_c$ , a degradação é retardada com o aumento de  $T$ . Por outro lado, em valores de  $T > T_c$ , o aumento da temperatura



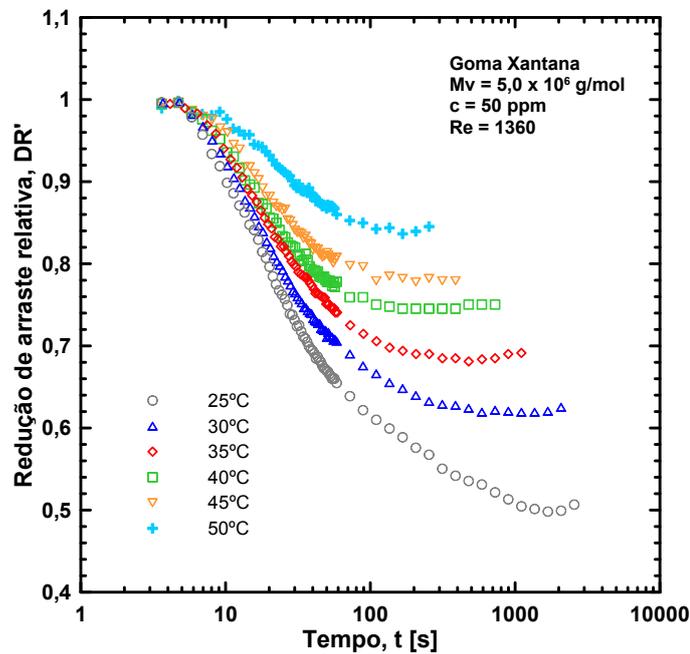
**Figura 3.29:** Efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de PEO. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (100 ppm) e a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$  g/mol).

antecipa a degradação.

As Figuras 3.30 e 3.31 mostram os efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de PAM e XG, respectivamente. Em ambos os polímeros, nenhuma inversão de tendência é observada ao longo do tempo. O aumento de  $T$  torna a degradação polimérica menos efetiva. Como resultado,  $DR'_{assint}$  aumenta com a temperatura. É interessante observar que, dentre os polímeros analisados, o PEO é o que apresenta  $DR'_{assint}$  menos influenciado por  $T$ . De forma contrária, os valores de  $DR'_{assint}$  nas soluções de PAM são fortemente afetados pelas variações de temperatura.



**Figura 3.30:** Efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de PAM. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (10 ppm) e a massa molecular ( $5,0 \times 10^6$  g/mol).



**Figura 3.31:** Efeitos de temperatura na redução de arraste relativa com soluções de XG. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (1360), a concentração (50 ppm) e a massa molecular ( $2,0 \times 10^6$  g/mol).

### 3.4.5 Função de decaimento para o ajuste do coeficiente de redução de arraste relativo

Na presente subsecção propõe-se uma equação de  $DR'$  em função do tempo que se ajusta aos resultados experimentais obtidos com as soluções de PEO. Esta equação se baseia na função de viscosidade do tipo Carreau:

$$DR' = DR'_{assint} + (1 - DR'_{assint}) [1 + (\alpha t)^\beta]^\gamma, \quad (3.1)$$

onde os parâmetros  $DR'_{assint}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  dependem das variáveis investigadas: número de Reynolds, concentração, massa molecular e temperatura.

Utilizando-se métodos numéricos de ajustes de curvas, pode-se obter as seguintes expressões:

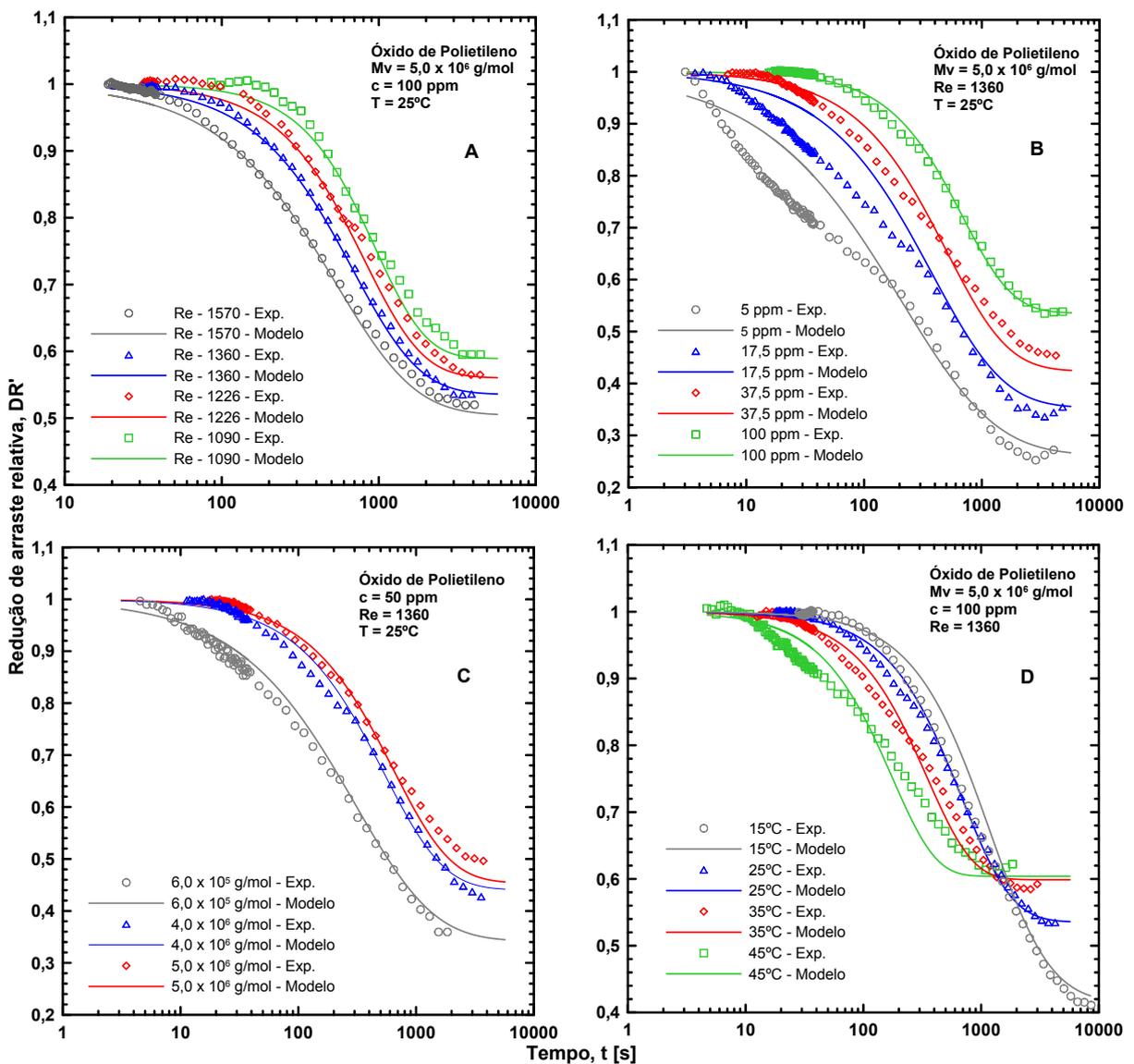
$$\begin{aligned} DR'_{assint} &= (a_1 T_{abs}^2 + a_2 T_{abs} + a_3) [Re^{-0,429} c^{0,239} M_v^{0,136}], \\ \alpha &= a_4 M_v^2 + a_5 M_v + a_6, \\ \beta &= a_7 [Re^{-1,25} c^{0,210} M_v^{0,145}], \\ \gamma &= a_8 e^{a_9 T_{abs}}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde as unidades para  $c$ ,  $M_v$ , e  $T_{abs}$  são, respectivamente,  $Kg_{polimero}/Kg_{solucao}$ ,  $g/mol$ , e  $Kelvin$ . As constantes são:  $a_1 = -7,349 \times 10^{-3}[K^{-2}]$ ,  $a_2 = 4,614[K^{-1}]$ ,  $a_3 = -708,573$ ,  $a_4 = 3 \times 10^{-18}[mol^2/s kg^2]$ ,  $a_5 = -2 \times 10^{-11}[mol/s kg]$ ,  $a_6 = 4 \times 10^{-4}[s^{-1}]$ ,  $a_7 = 7,398 \times 10^3[(mol/kg)^{0,145}]$ ,  $a_8 = -1 \times 10^{-10}$  e  $a_9 = 0,083[K^{-1}]$ .

O nível de degradação é delimitado por  $DR'_{assint}$ , enquanto as taxas nas quais as cisões ocorrem são determinadas pelos demais parâmetros:  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$ . A análise da expressão de  $DR'_{assint}$  permite concluir que, em um escoamento isotérmico, o número de Reynolds é a variável de maior influência no fenômeno de degradação polimérica. Nota-se que  $Re$  é elevado a 0,43, número aproximadamente duas vezes maior que o expoente da concentração, 0,24, e três vezes maior que o expoente da massa molecular, 0,14. É, ainda, interessante notar que as taxas de variação

de  $DR'_{assint}$  em relação a  $c$  ( $\frac{\partial DR'_{min}}{\partial c} = \frac{f(T, Re, M_v)}{c^{0.76}}$ ) e em relação a  $M_v$  ( $\frac{\partial DR'_{min}}{\partial M_v} = \frac{f(T, Re, c)}{M_v^{0.86}}$ ) são funções decrescentes, indicando uma saturação por concentração e massa molecular.

Comparações entre os resultados experimentais e a função de decaimento proposta se encontram ilustradas na Figura 3.32. É observado que o modelo se ajusta bem aos resultados, principalmente em concentrações acima de 17,5 ppm e temperaturas abaixo de 45°C.



**Figura 3.32:** Comparação entre os resultados experimentais (símbolos) e o modelo de degradação proposto (linhas).

O modelo proposto pode ser extrapolado para simulações numéricas futuras que contemplem redução de arraste e degradação polimérica, como esboçado abaixo:

$$\frac{q}{q_0} = \frac{q_{assint}}{q_0} + \left(1 - \frac{q_{assint}}{q_0}\right) [1 + (\alpha t)^\beta]^\gamma, \quad (3.3)$$

onde  $q$  denota o comprimento da macromolécula e  $q_0$  e  $q_{assint}$  representam, respectivamente, os comprimentos inicial e final de cada macromolécula. Esse tipo de abordagem pode ser empregada em conjunto com o modelo de fluido viscoelástico FENE-P, visando a inclusão do fenômeno de degradação em simulações numéricas.

Por fim, utilizando-se, uma vez mais, métodos numéricos de ajuste de curvas, propõe-se uma expressão de  $DR_{max}$  para as soluções de PEO - Equação (3.4).

$$\frac{DR_{max}}{cM_v} = \frac{a_{10}Re^{3/5}T_{abs}^{3/2}}{(a_{11}cM_v + a_{12})}, \quad (3.4)$$

onde  $a_{10} = 10^{-7}[K^{-3/2}]$ ,  $a_{11} = 0.159$  e  $a_{12} = 3.462[kg/mol]$ . Uma vez que o coeficiente de redução de arraste relativo é definido no presente trabalho como  $DR' = DR(t)/DR_{max}$ , as Equações (3.1) e (3.4) podem ser multiplicadas a fim de se obter  $DR(t)$ .

## Capítulo 4

### Comentários Finais

O presente trabalho trata de uma abordagem experimental para a análise da degradação polimérica em escoamentos turbulentos com redução de arraste em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla acoplada a um reômetro. Os testes são realizados utilizando-se soluções aquosas de óxido de polietileno (PEO), poliacrilamida (PAM) e goma xantana (XG). Os resultados ilustram os efeitos da variação do número de Reynolds,  $Re$ , da concentração,  $c$ , da massa molecular média,  $M_v$ , e da temperatura,  $T$ , sobre diferentes aspectos do problema, tais como o início da redução de arraste ("onset"), o coeficiente de redução de arraste em função do tempo,  $DR(t)$  e o coeficiente de redução de arraste relativo.

O fator de atrito de Fanning é apresentado em coordenadas de Prandtl-von Karman para investigar os efeitos de  $c$  e  $M_v$  no início da redução de arraste. Este início é claramente antecipado com o aumento de  $c$  e  $M_v$ , como mostram as Figuras 3.3 e 3.4, efeito reportado em muitos trabalhos disponíveis na literatura, nos quais diferentes geometrias são empregadas. A redução de arraste é uma função crescente de  $c$  e  $M_v$ . Entretanto, a partir de determinados valores de concentração e massa molecular considerados críticos, obtém-se uma solução polimérica saturada na qual o aumento de  $c$  e de  $M_v$  não provocam aumento em  $DR$ . Comparando-se PEO, PAM e XG, nota-se que as soluções de PEO e PAM apresentam os menores fatores de atrito ao longo de toda a faixa de número de Reynolds investigada.

Analisando-se a variação da redução de arraste ao longo do tempo, distingue-se cinco diferentes regimes. Inicialmente,  $DR(t)$  assume valores negativos devido ao aumento abrupto de

viscosidade extensional decorrente do esticamento das macromoléculas. Após atingir um valor mínimo,  $DR(t)$  aumenta até um patamar superior,  $DR_{max}$ . Presume-se que o tempo para se atingir  $DR_{max}$ ,  $t_d$ , esteja relacionado àquele necessário à acomodação das estruturas turbulentas, em face do considerável esticamento das macromoléculas no início dos testes. Nota-se, em seguida, que  $DR_{max}$  é mantido por determinado período,  $t_r$ , a partir do qual a degradação se torna mais importante. Posteriormente,  $DR(t)$  torna a diminuir, convergindo a um valor assintótico positivo,  $DR_{assint}$ . A máxima redução de arraste é uma função crescente de  $Re$ ,  $c$ ,  $M_v$  e  $T$ , porém, os aumentos de  $c$  e  $M_v$  saturam a solução. Os tempos de desenvolvimento e resistência se apresentam como funções decrescentes de  $Re$  e  $T$ . Nas soluções de PEO e PAM,  $t_d$  e  $t_r$  se tornam mais evidentes com o aumento de  $c$  e  $M_v$ . Em contrapartida, nas soluções de XG,  $t_d$  e  $t_r$  são funções decrescentes de  $c$  e  $M_v$ .

A degradação polimérica é também analisada em função do tempo utilizando-se o coeficiente de redução de arraste relativo,  $DR'$ , disposto em um intervalo compreendido entre seus valores máximo e mínimo ( $DR'_{min} \leq DR' \leq 1$ ). A resistência à degradação se torna mais clara com o aumento de  $c$  e  $M_v$ , mas diminui com o aumento de  $Re$ . Os efeitos de temperatura são complexos. Nas soluções de PAM e XG,  $DR'_{assint}$  é uma função crescente de  $T$  em toda a faixa de temperatura investigada. Nas soluções de PEO,  $DR'_{assint}$  inicialmente aumenta com  $T$ , no entanto um comportamento inverso é observado em temperaturas maiores que  $50^\circ\text{C}$ , indicando uma degradação térmica. É interessante notar, ainda, que as soluções de PAM são significativamente mais resistentes que as soluções de PEO, embora apresentem menores níveis de redução de arraste.

Por fim, propõe-se uma equação de decaimento em função das variáveis investigadas ( $Re$ ,  $c$ ,  $M_v$  e  $T$ ), que se ajusta à variação do coeficiente de redução de arraste relativo com o tempo. Os valores de  $DR'(t)$  obtidos com o modelo proposto se ajustam relativamente bem aos resultados experimentais apresentados (veja a Figura 3.32). Um modelo desta natureza pode ser usado em simulações numéricas para se computar a degradação polimérica em problemas com redução de arraste.

## Referências Bibliográficas

- [1] B. A. Toms, “Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large reynolds numbers,” *Proceedings of the International Congress of Rheology, Holland, North-Holland, Amsterdam, Section II*, pp. 135–141, 1948.
- [2] E. D. Burger and L. G. Chorn, “Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing prudhoe bay crude oil,” *J. Rheology*, vol. 24, p. 603, 1980.
- [3] J. Golda, “Hydraulic transport of coal in pipes with drag reducing additives,” *Chem Engng Commun*, vol. 45, pp. 53–67, 1986.
- [4] R. H. J. Sellin, J. W. Hoyt, J. Poliert, and O. Scrivener, “The effect of drag reducing additives on fluid flows and there industrial applications part ii: present applications and futures proposals,” *Journal of Hydraulic Research*, vol. 20, pp. 235–292, 1982.
- [5] A. Gyr and T. Tsinober, “On the rheological nature of drag reduction phenomena,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 73, pp. 153–162, 1995.
- [6] R. G. Larson, “Analysis of polymer drag reduction on a flat plate,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 111, p. 229, 2003.
- [7] A. G. Fabula, “Fire-fighting benefits of polymeric friction reduction,” *Trans ASME J Basic Engng*, pp. 93–453, 1971.
- [8] H. L. Greene, R. F. Mostardi, and R. F. Nokes, “Effects of drag reducing polymers on initiation of atherosclerosis,” *Polym Engng Sci*, pp. 20–449, 1980.

- [9] M. A. Rothenberg and C. F. Chapman, *Dictionary of Medical Terms - Barron's Medical Guides*. Barron's Print Magazine, USA: Barron's, 2006.
- [10] H. Tennekes and J. L. Lumley, *A First Course in Turbulence*. Massachusetts, USA: The MIT Press, 1972.
- [11] R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Fluids*, vol. 2. New York, USA: John Wiley and Sons, 1987.
- [12] J. L. Lumley, "Drag reduction by additives," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 11, pp. 367–384, 1969.
- [13] G. Ryskin, "Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory," *Physical Review Letters*, vol. 59, pp. 2059–2062, 1987.
- [14] M. Tabor and P. G. D. Gennes, "A cascade theory of drag reduction," *Europhysics Letter*, vol. 7, pp. 519–522, 1986.
- [15] J. L. Lumley, "Drag reduction in turbulent flow by polymer additives. j. polym," *Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews*, vol. 7, pp. 263–290, 1973.
- [16] H. C. Hershey and J. L. Zakin, "A molecular approach to predicting the onset of drag reduction in the turbulent flow of dilute polymer solutions," *Chemical Engineering Science*, vol. 22, pp. 184–187, 1967.
- [17] B. H. Zimm, "Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss," *Journal of Chemical Physics*, vol. 24, pp. 269–278, 1956.
- [18] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1971.
- [19] R. H. Nadolink, *Friction reduction in dilute polystyrene solutions*. University of California, San Diego: PhD thesis, 1987.
- [20] P. S. Virk, H. S. Mickley, and K. A. Smith, "The toms phenomom: turbulent pipe flow of dilute polymer solutions," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 22, pp. 22–30, 1967.
- [21] P. S. Virk, "Drag reduction fundamentals," *AIChE Journal*, vol. 21, pp. 625–656, 1975.

- [22] K. R. Sreenivasan and C. M. White, "Analysis of polymer drag reduction on a flat plate," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 409, pp. 149–164, 2000.
- [23] M. D. Warholic, H. Massah, and T. J. Hanratty, "Influence of drag-reducing polymers on turbulence: effects of reynolds number, concentration and mixing," *Experiments in Fluids*, vol. 27, pp. 461–472, 1999.
- [24] P. K. Ptasinski, F. T. M. Nieuwstadt, B. H. A. A. van den Brule, and M. A. Hulsen, "Experiments in turbulent pipe flow with polymer additives at maximum drag reduction," *Flow, Turbulence and Combustion*, vol. 66, pp. 159–182, 2001.
- [25] T. Min, J. Y. Yoo, H. Choi, and D. D. Joseph, "Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 486, pp. 213–238, 2004.
- [26] Y. Dubief, C. M. White, V. E. Terrapon, E. S. G. Shaqfeh, P. Moin, and K. Lele, "On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows," *J. Fluid Mech*, vol. 514, pp. 271–280, 2004.
- [27] M. Rudman, H. M. Blackburn, L. J. W. Graham, and L. Pullum, "Turbulent pipe flow of shear-thinning fluids," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 118, pp. 33–48, 2004.
- [28] V. S. L'vov, A. Pomyalov, I. Procaccia, and V. Tiberkevich, "Drag reduction by polymers in wall bounded turbulence," *Physical Review Letters*, vol. 92, pp. 244503–1–244503–4, 2004.
- [29] E. D. Angelis, C. M. Casciola, V. S. L'vov, A. Pomyalov, I. Procaccia, and V. Tiberkevich, "Drag reduction by a linear viscosity profile," *Physical Review E*, vol. 70, pp. 1–4, 2004.
- [30] C. M. White and M. G. Mungal, "Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 40, pp. 235–256, 2008.
- [31] E. W. Merrill and A. F. Horn, "Scission of macromolecules in dilute solution: Extensional and turbulent flows," *Polymer Communications*, vol. 25, pp. 144–146, 1984.
- [32] A. F. Horn and E. W. Merrill, "Midpoint scission of macromolecules in dilute solution," *Nature*, vol. 312, pp. 140–141, 1984.

- [33] R. W. Paterson and F. H. Abernathy, "Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions," *J. Fluid Mech*, vol. 43, pp. 689–710, 1970.
- [34] T. Moussa and C. Tiu, "Factors affecting polymer degradation in turbulent pipe flow," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp. 1681–1692, 1994.
- [35] S. A. Vanapalli, T. M. Islam, and J. M. Solomon, "Universal scaling for polymer chain scission in turbulence," *Physics of Fluids*, vol. 17, 2005.
- [36] F. Hadri, A. Besq, S. Guillou, and R. Makhlof, "Temperature and concentration influence on drag reduction of very low concentrated ctac/nasal aqueous solution in turbulent pipe flow," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 166, pp. 326–331, 2011.
- [37] H. J. Choi, C. A. Kim, J. Sohn, and M. S. Jhon, "An exponential decay function for polymer degradation in turbulent drag reduction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, pp. 341–346, 2000.
- [38] T. Nakken, M. Tande, and A. Elgsaeter, "Measurements of polymer induced drag reduction and polymer scission in taylor flow using standard double-gap sample holders with axial symmetry," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 97, pp. 1–12, 2001.
- [39] K. Lee, C. A. Kim, S. T. Lim, D. H. Kwon, H. J. Choi, and M. S. Jhon, "Mechanical degradation of polyisobutylene under turbulent flow," *Colloid Polym Sci*, vol. 280, pp. 779–782, 2002.
- [40] V. N. Kalashnikov, "Degradation accompanying turbulent drag reduction by polymer additives," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 103, pp. 105–121, 2002.
- [41] P. Peyser and R. C. Little, "The drag reduction of dilute polymer solutions as a function of solvent power, viscosity, and temperature," *Journal of applied polymer science*, vol. 15, pp. 2623–2637, 1971.
- [42] H. J. Choi and M. S. Jhon, "Polymer-induced turbulent drag reduction," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp. 2993–2998, 1996.
- [43] H. J. Choi, C. A. Kim, and M. S. Jhon, "Universal drag reduction characteristics of polyisobutylene in a rotating disk apparatus," *Polymer*, vol. 40, pp. 4527–4530, 1999.

- [44] V. N. Kalashnikov, "Dynamical similarity and dimensionless relations for turbulent drag reduction by polymer additives," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 75, pp. 209–230, 1998.
- [45] C. A. Kim, J. T. Kim, K. Lee, H. J. Choi, and M. S. Jhon, "Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow," *Polymer*, vol. 41, pp. 7611–7615, 2000.
- [46] J. I. Sohn, C. A. Kim, H. J. Choi, and M. S. Jhon, "Drag-reduction effectiveness of xanthan gum in a rotating disk apparatus," *Carbohydrate Polymers*, vol. 45, pp. 61–68, 2001.
- [47] T. Nakken, M. Tande, and B. Nystrom, "Effects of molar mass, concentration and thermodynamic conditions on polymer-induced flow drag reduction," *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 181–186, 2004.
- [48] V. C. Bizotto and E. Sabadini, "Poly(ethylene oxide) x polyacrylamide. which one is more efficient to promote drag reduction in aqueous solution and less degradable," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, pp. 1844–1850, 2008.
- [49] E. Sabadini, K. R. Francisco, and L. Bouteiller, "Bis-urea-based supramolecular polymer the first self-assembled drag reducer for hydrocarbon solvents," *Langmuir Letter*, vol. 26, pp. 1482–1486, 2010.
- [50] P. R. Kenis, "Turbulent flow friction reduction effectiveness and hydrodynamic degradation of polysaccharides and synthetic polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 15, p. 607, 1971.
- [51] S. R. Deshmukh and R. P. Singh, "Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthangum and polyacrylamide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 32, pp. 6163–6176, 1986.
- [52] T. Rho, J. Park, C. Kim, H. Yoonb, and H. Suhb, "Degradation of polyacrylamide in dilute solution," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 52, pp. 287–293, 1996.
- [53] R. L. Davidson, *Handbook of Water Soluble Gums and Resins*. Mcgraw-Hill, Texas: Mcgraw-Hill.
- [54] H. W. Bewersdorff and R. P. Singh, "Rheological and drag reduction characteristics of

- xanthan gum solutions,” *Rheologica Acta*, vol. 27, pp. 617–627, 1988.
- [55] E. F. Matthys, “Heat transfer, drag reduction, and fluid characterization for turbulent flow of polymer solutions: recent results and research needs,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 38, pp. 313–342, 1991.
- [56] M. P. Escudier, F. Presti, and S. Smith, “Drag reduction in the turbulent pipe flow of polymers,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 81, pp. 197–213, 1999.
- [57] A. J. Jaafar, M. P. Escudier, and R. J. Poole, “Turbulent pipe flow of a drag-reducing rigid rod-like polymer solution,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 161, pp. 86–93, 2009.
- [58] G. I. Taylor, “Fluid friction between rotating cylinders. i. torque measurements,” *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 157, pp. 546–564, 1936.
- [59] S. H. K. Lee, S. Sengupta, and T. Wei, “Effect of polymer additives on gortler vortices in taylor-couette flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 282, pp. 115–129, 1995.
- [60] P. S. Virk, H. S. Mickley, and K. A. Smith, “The ultimate asymptote and mean flow structure in toms’ phenomenon,” *ASME-Journal of Applied Mechanics*, vol. 37, pp. 488–493, 1970.
- [61] C. D. Dimitropoulos, Y. Dubief, E. S. G. Shaqfeh, and P. Moin, “Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow of inhomogeneous polymer solutions,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 566, pp. 153–162, 2006.
- [62] C. D. Dimitropoulos, Y. Dubief, E. S. G. Shaqfeh, P. Moin, and S. K. Lele, “Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow,” *Physics of Fluids*, vol. 17, pp. 1–4, 2005.
- [63] E. S. Winkel, G. Oweis, S. A. Vanapalli, D. R. Dowling, M. Perlin, M. J. Solomon, and S. L. Ceccio, “High reynolds number turbulent boundary layer friction drag reduction from wall-injected polymer solutions,” *J. Fluid Mech*, vol. 621, pp. 259–288, 2009.
- [64] V. S. R. Somandepalli, Y. X. Hou, and M. G. Mungal, “Concentration flux measurements in a polymer drag-reduced turbulent boundary layer,” *Journal of Fluid Mechanics*,

- vol. 644, pp. 281–319, 2010.
- [65] B. R. Elbing, M. J. Solomon, M. Perlin, D. R. Dowling, and S. L. Ceccio, “Flow-induced degradation of drag-reducing polymer solutions within a high-reynolds- number turbulent boundary layer,” *J. Fluid Mech*, vol. 670, pp. 337–364, 2011.
- [66] B. R. Elbing, E. S. Winkel, M. J. Solomon, and S. L. Ceccio, “Degradation of homogeneous polymer solutions in high shear turbulent pipe flow,” *Exp Fluids*, vol. 47, pp. 1033–1044, 2009.
- [67] S. A. Vanapalli, S. L. Ceccio, and M. J. Solomon, “Universal scaling for polymer chain scission in turbulence,” *Proc Natl Acad Sci*, vol. 103, pp. 16660–16665, 2006.
- [68] J. L. Zakin and D. L. Hunston, “Effects of solvent nature on the mechanical degradation of high polymer solutions,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, pp. 1763–1766, 1978.
- [69] A. Nakano and Y. Minoura, “Relationship between hydrodynamic volume and the scission of polymer chains by high-speed stirring in several solvents,” *Macromolecules*, vol. 8, pp. 677–680, 1975.
- [70] W. Brostow, “Drag reduction in flow - review of applications, mechanism and prediction,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, pp. 409–416, 2008.
- [71] Y. Minoura, S. Kawamura, and A. Nakano, “Degradation of poly(ethylene oxide) by high-speed stirring,” *Journal of Polymer Science: Part A-2*, vol. 5, pp. 125–142, 1967.
- [72] J. W. Hoyt, *Drag reduction*. Wiley, New York: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.
- [73] J. S. Paschkewitz, Y. Dubief, and E. S. G. Shaqfeh, “The dynamic mechanism for turbulent drag reduction using rigid fibers based on lagrangian conditional statistics,” *Physics of Fluids*, vol. 17, pp. 1–18, 2005.