

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

JORDAN DEAMBROSIO CUSSUOL

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA CAPACIDADE DE REGENERAÇÃO
DA EFICIÊNCIA DA REDUÇÃO DE ARRASTO POR POLÍMEROS**

VITÓRIA
2023

JORDAN DEAMBROSIO CUSSUOL

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA CAPACIDADE DE REGENERAÇÃO
DA EFICIÊNCIA DA REDUÇÃO DE ARRASTO POR 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. Renato do Nascimento Siqueira
Coorientador: Prof. Dr. Edson José Soares

VITÓRIA

2023



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

FICHA CATALOGRÁFICA

A ficha catalográfica é feita online no site da Biblioteca Central e deve ser feita logo que tiver a versão corrigida.

As informações para solicitação da ficha podem ser encontradas no link:

<http://www.bc.ufes.br/ficha-catalogr%C3%A1fica-cip>

Essa ficha catalográfica deve constar na sua dissertação impressa.

Você deverá também encaminhar uma versão em PDF para a Biblioteca Central e preencher um documento chamado Termo de Autorização para Publicação de Teses e Dissertações Eletrônicas e enviar por email para Biblioteca da UFES:

(E-mail: riufes@ufes.br)

Mandar esse email com cópia para o PPGEM

(ppgemufes@gmail.com)

Para mais informações sobre isso:

<http://www.biblioteca.ufes.br/procedimentos-para-deposito>



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

ANÁLISE EXPERIMENTAL DA CAPACIDADE DE REGENERAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA REDUÇÃO DE ARRASTO POR POLÍMEROS

Jordan Deambrosio Cussuol

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Orientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Edson José Soares
Coorientador (PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro
Examinador Externo (UFES)

Prof. Dr. Luis Fernando Alzuguir Azevedo
Examinador Externo (PUC-Rio)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Vitória (ES), ____ de _____ de 2023

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, por iluminar o meu caminho e me dar saúde, sabedoria e forças para superar as dificuldades e atingir mais um objetivo.

À minha família, em especial a minha mãe Márcia Deambrosio Cussuol, meu pai Jonir Ribeiro Cussuol e meu irmão João Gabriel Deambrosio Cussuol por todo amor, carinho, compreensão, incentivo e por sempre estarem me apoiando em minhas decisões e dispostos a me ajudar em tudo.

Agradeço ao professor e orientador, Renato do Nascimento Siqueira, por sua orientação, disposição em ajudar, compreensão e paciência, além de ter sido crucial no meu desenvolvimento acadêmico desde a minha graduação.

Agradeço ao professor e co-orientador, Edson José Soares, pela orientação, disposição em ajudar e pelas discussões acerca deste trabalho, que foram essenciais para o desenvolvimento e finalização desta dissertação de mestrado.

Agradeço ao professor Bruno Venturini Loureiro, pela permissão de acesso e disponibilização de equipamentos do Laboratório de Métodos Experimentais em Fenômenos de Transporte (LaMEFT), que foi fundamental para a realização deste trabalho. Agradeço também os integrantes do LaMEFT, por toda a ajuda.

Aos amigos do Laboratório de Reologia (LABREO), em especial Kelvin Barbosa, Guilherme Melhorim, Ayrton Zotelle, Ivanor Martins, Lucas Antônio Silveira Silva e Lorena Barbosa, pelo apoio, disposição em ajudar e risadas compartilhadas.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos e financiamento de recursos para a realização da pesquisa, e à toda equipe do PPGEM.

RESUMO

O fenômeno conhecido como redução de arrasto (DR, *drag reduction*), proporcionado pela adição de polímeros de alto peso molecular em escoamentos turbulentos, vem sendo amplamente investigado desde a sua descoberta há mais de 70 anos, por promover um aumento da eficiência de diversos processos industriais. Entretanto, a eficiência da redução de arrasto não é constante. A interação dos vórtices turbulentos do escoamento com as moléculas dos polímeros acarretam na degradação mecânica e/ou na desagregação das cadeias poliméricas. Existem na literatura diversos trabalhos que investigam extensivamente a cisão mecânica do polímero e suas principais variáveis de influência. Porém, ainda há aspectos importantes que carecem de mais estudos para uma melhor compreensão, como o mecanismo de desagregação do polímero e a possibilidade de recuperação de agregados em uma solução polimérica (reagregação). Possivelmente, a reagregação das cadeias poliméricas promove uma recuperação da eficiência do polímero em reduzir o arrasto. Desse modo, o objetivo deste trabalho é investigar experimentalmente a desagregação e a possibilidade de regeneração da eficiência de redução do arrasto. Para isso, uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos do tipo Taylor-Couette é utilizada em um reômetro comercial para a realização dos testes de redução de arrasto. A desagregação e a regeneração de DR são avaliadas para três diferentes polímeros: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). Os dois primeiros são classificados como polímeros flexíveis, enquanto o último é um polímero rígido. Os resultados mostram que a desagregação do polímero desempenha uma importante função na perda de eficiência do polímero em reduzir o arrasto. Quando os aditivos são polímeros flexíveis (PEO e PAM), a degradação mecânica e a desagregação possuem a mesma relevância na perda de eficiência de DR. Já no caso da XG (polímero rígido), a perda de eficiência de DR está relacionada exclusivamente à desagregação. Além disso, os resultados também evidenciam que a desagregação não é permanente. Após a desagregação, as moléculas do polímero reagregam-se ao longo do tempo, regenerando a eficiência da redução de arrasto.

Palavras-chaves: Redução de Arrasto. Polímeros. Degradação mecânica. Desagregação. Regeneração da redução de arrasto.

ABSTRACT

The phenomenon known as drag reduction (DR) provided by the addition of high molecular weight polymers in turbulent flows has been widely investigated since its discovery for over 70 years. The DR promotes a significant decrease of the friction factor and increase the efficiency of several industrial processes. However, the drag reduction efficiency is not constant. The interaction between the turbulent eddies of the flow with the polymer molecules causes mechanical degradation and/or de-aggregation of the polymer chains. There are many studies on the literature that extensively investigate the mechanical polymer degradation and its important influence variables. However, there are still important aspects that need more studies for a better understanding of this phenomenon, such as the polymer de-aggregation mechanism and the possibility the recovery of aggregates in a polymeric solution (polymer re-aggregation). Possibly, the re-aggregation of polymer chains promotes the drag reduction regeneration. Thus, the objective of this work is to investigate the polymer de-aggregation and the possibility of drag reduction regeneration. For this, the drag reduction tests will be carry out in a rotating cylindrical Taylor-Couette rheometer device. The polymer de-aggregation and drag reduction regeneration are evaluated for three different polymers: Poly(ethylene oxide) (PEO), Polyacrylamide (PAM) and Xanthan Gum (XG). The first two are known as flexible molecules while the last one is considered rigid. The results show that the polymer de-aggregation plays an important role in the loss of polymer drag reduction efficiency. When the additives are flexible polymers (PEO and PAM), the mechanical degradation and de-aggregation have the same relevance to the loss of drag reduction efficiency. In the case of XG (rigid polymer), the loss of drag reduction efficiency is exclusively related to de-aggregation. Furthermore, the results also indicate that polymer de-aggregation is not permanent. After de-aggregation, the polymer molecules re-aggregate over time, regenerating the drag reduction efficiency.

Key-words: Drag reduction. Polymers. Mechanical degradation. De-aggregation. Drag reduction regeneration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de interação das macromoléculas do polímero com os vórtices próximo à parede.	17
Figura 2 – Trajetória da redução de arrasto proporcionada pela adição de polímeros no escoamento.	18
Figura 3 – Processo de esticamento e cisão molecular do polímero.	20
Figura 4 – Redução de arrasto em função do tempo.	21
Figura 5 – Processo de desagregação molecular do polímero.	22
Figura 6 – Fórmulas estruturais dos polímeros. (A) PEO. (B) PAM. (C) XG.	24
Figura 7 – Reômetro comercial modelo HAAKE MARS II.	27
Figura 8 – Desenho esquemático com os detalhes das geometrias utilizadas nos experimentos. (A) Geometria Taylor-Couette usada nos testes de redução de arrasto. (B) Geometria Taylor-Couette utilizada no pré-cisalhamento das amostras.	28
Figura 9 – <i>Flow curves</i> das soluções poliméricas virgens (soluções diluídas novas) de XG, PAM e PEO. Testes realizados a 25 °C. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	31
Figura 10 – <i>Flow curves</i> das soluções poliméricas virgens (símbolos vazios) e pré-cisalhadas (símbolos preenchidos) de XG (símbolo azul), PAM (símbolo vermelho) e PEO (símbolo verde). Testes realizados a 25 °C. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	37
Figura 11 – Viscosidade reduzida das soluções poliméricas virgens (símbolos vazios) e pré-cisalhadas (símbolos preenchidos) de XG (símbolo azul), PAM (símbolo vermelho) e PEO (símbolo verde). Testes realizados a 25 °C. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	39
Figura 12 – Redução de arrasto em função do tempo para as soluções virgem e pré-cisalhada de PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol. Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	42
Figura 13 – Redução de arrasto em função do tempo para solução virgem e pré-cisalhada de PAM com $M_v = 2,5 \times 10^6$ g/mol. Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	44
Figura 14 – Redução de arrasto em função do tempo para solução virgem e pré-cisalhada de XG com $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol. Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	47
Figura 15 – Máxima redução de arrasto em função do tempo de repouso da solução pré-cisalhada de XG (símbolo azul), PAM (símbolo vermelho) e PEO (símbolo verde). Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do ajuste Carreau-Yasuda das curvas de viscosidade das soluções poliméricas virgens (soluções diluídas novas) de XG, PAM e PEO.	32
---	----

LISTA DE SIGLAS

DLS	Espalhamento dinâmico de luz
DR	Redução de arrasto
FENE-P	<i>Finitely Extensible Non-linear Elastic - Peterlin</i>
GPC	Cromatografia de permeação em gel
MDR	Máxima redução de arrasto
PAM	Poliacrilamida
PEO	Óxido de Polietileno
ppm	parte por milhão
XG	Goma Xantana

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de transição do modelo de Carreau-Yasuda
a_{tc}	Distância entre o rotor e o fundo do copo
c	Concentração polimérica
c^*	Concentração de <i>overlap</i>
DR	Coefficiente de redução de arrasto
DR_{assint}	Valor assintótico do coeficiente de redução de arrasto
DR_{max}	Valor máximo do coeficiente de redução de arrasto
DR_{min}	Valor mínimo do coeficiente de redução de arrasto
f	Fator de atrito de Fanning
f_s	Fator de atrito de Fanning do solvente
f_p	Fator de atrito de Fanning da solução polimérica
K	Fator geométrico
L	Comprimento do rotor
M_v	Massa molecular média
n	Índice de potência
Re	Número de Reynolds
R_i	Raio do cilindro interno (rotor)
R_o	Raio do cilindro externo (copo)
R_c	Raio do cilindro externo (copo) da geometria de pré-cisalhamento
t	Tempo
t_a	Tempo de assíntota
t_d	Tempo de desenvolvimento
t_r	Tempo de resistência

t_z	Tempo de relaxação do polímero
T	Temperatura
T_{tc}	Torque no rotor do reômetro
u	Velocidade linear característica do rotor
β	Constante experimental
ΔP	Gradiente de pressão da solução
ΔP_s	Gradiente de pressão do solvente
η	Viscosidade cisalhante
η_s	Viscosidade do solvente
η_p	Viscosidade da solução polimérica
η_{esp}	Viscosidade específica
η_{red}	Viscosidade reduzida
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_0	Viscosidade à taxa de cisalhamento zero
η_∞	Viscosidade à taxa de cisalhamento infinita
τ_w	Tensão de cisalhamento nominal na superfície do rotor
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\dot{\gamma}_w$	Taxa de cisalhamento na superfície do rotor
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ω	Velocidade angular do rotor
Ω	Rotação do rotor
ρ	Massa específica
λ_{CY}	Constante de tempo do modelo de Carreau-Yasuda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Motivação	14
1.2	Estado da Arte	15
1.3	Caracterização do problema	24
2	MÉTODO EXPERIMENTAL	26
2.1	Equipamentos	26
2.2	Geometrias de teste	27
2.3	Preparo e caracterização das soluções poliméricas	29
2.3.1	Medição da viscosidade cisalhante	30
2.3.2	Medição da viscosidade intrínseca	33
2.4	Descrição dos experimentos realizados	34
2.4.1	Testes de redução de arrasto no reômetro	34
2.4.2	Testes de pré-cisalhamento das soluções poliméricas	34
3	RESULTADOS	36
3.1	Efeito do teste de pré-cisalhamento das soluções poliméricas	36
3.2	Análise da regeneração da eficiência da redução de arrasto	40
3.2.1	Regeneração da eficiência de DR das soluções de Óxido de Polietileno	40
3.2.2	Regeneração da eficiência de DR das soluções de Poliacrilamida	43
3.2.3	Regeneração da eficiência de DR das soluções de Goma Xantana	46
3.2.4	Efeito da regeneração da eficiência de DR na Máxima Redução de Arrasto	48
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O fenômeno conhecido como redução de arrasto por polímeros (*drag reduction*, DR), consiste na considerável redução da perda de energia em escoamentos turbulentos por meio da adição de uma pequena quantidade de polímeros em um solvente, da ordem de partes por milhão (ppm). Esse fenômeno foi observado primeiramente por Forrest e Grierson (1931). Desde então, devido aos seus benefícios em aplicações práticas, sendo um método simples que proporciona uma significativa diminuição do fator de atrito, a redução de arrasto despertou o interesse de pesquisadores de diferentes áreas e estudos foram realizados visando um melhor entendimento do fenômeno. Recentemente, Xi (2019) e Zhang, Duan e Muzychka (2021) apresentam *reviews* interessantes sobre a redução de arrasto por polímeros e os avanços científicos alcançados ao longo dos anos.

A redução de arrasto possui diversas aplicações práticas. Uma das mais conhecidas é o caso do transporte de óleo bruto na *Trans-Alaska Pipeline*, um sistema com tubulações de 48 polegadas de diâmetro e de aproximadamente 1300 km de extensão, com 12 estações de bombeamento. Segundo Burger, Chorn e Perkins (1980), a injeção de aditivos a jusante dessas estações de bombeamento resultou em uma redução de aproximadamente 40% do fator de atrito do escoamento. Ademais, a redução de arrasto é aplicada com sucesso em: sistemas de combate a incêndio (FABULA, 1971; FIGUEREDO; SABADINI, 2003), sistemas de transporte de água, suspensões e lamas (SELLIN et al., 1982), na engenharia naval (LARSON, 2003), em hidrelétricas e em sistemas de irrigação (SINGH et al., 1985; PHUKAN et al., 2001), abastecimento do tanque de combustível de aviões (BROSTOW, 2008), além de aplicações na área da medicina, como o combate ao derrame e ataque cardíaco causados pela aterosclerose (MOSTARDI et al., 1978; UNTHANK et al., 1992; CHEN et al., 2011), prevenção da letalidade do choque hemorrágico (MACIAS et al., 2004; KAMENEVA et al., 2004) e em sistemas de perfusão de órgãos (BESSA et al., 2011; SILVA et al., 2020).

A principal limitação da utilização de polímeros como aditivos redutores de arrasto é a sua perda de eficiência devido a degradação mecânica das cadeias poliméricas, que ocorre naturalmente devido a interação das macromoléculas dos polímeros com os vórtices do escoamento turbulento. A degradação mecânica refere-se ao processo de cisão mecânica da cadeia polimérica, fazendo com que a ligação intramolecular se quebre, reduzindo o peso molecular médio (KIM et al., 2000). Existem na literatura uma grande quantidade de trabalhos que investigam extensivamente a degradação mecânica dos polímeros (ELBING et al., 2009; ELBING et al., 2011; MOUSSA; TIU, 1994; ODELL et al., 1990; CHOI et al., 2000; LEE et al., 2002; BIZOTTO; SABADINI, 2008; PEREIRA; SOARES, 2012; SOARES et al., 2015; SANDOVAL;

SOARES, 2016; MARTINS; SOARES; SIQUEIRA, 2022).

Além da degradação, a desagregação polimérica também exerce grande influência na perda de eficiência do polímero em reduzir o arrasto, principalmente os polímeros rígidos. A desagregação é o rompimento das fracas ligações intermoleculares das cadeias poliméricas que formam agregados devido às tensões do escoamento turbulento (define-se agregados como estruturas poliméricas formadas pela ligação de duas ou mais cadeias moleculares). A presença de agregados na solução supostamente aumentam a eficiência de DR, já que duas moléculas agregadas atuam como uma única com um comprimento maior (SOARES, 2020a). Entretanto, os mecanismos que governam este fenômeno ainda não são bem compreendidos.

Uma vez que a desagregação está diretamente relacionada com o rompimento das ligações intermoleculares, após algum tempo em repouso, as ligações entre as moléculas podem ser recuperadas, obtendo novamente alguns agregados na solução e, conseqüentemente, uma possível recuperação da eficiência de DR. Esta hipótese foi proposta e investigada inicialmente por Pereira, Andrade e Soares (2013), mas até então não há estudos conclusivos que provem a ocorrência desse fenômeno.

O objetivo deste trabalho é investigar a desagregação e a hipótese da possibilidade de recuperação de agregados na solução proposta por Pereira, Andrade e Soares (2013). Para isso, uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos do tipo Taylor-Couette é utilizada em um reômetro comercial para a realização dos experimentos. A hipótese é investigada para três diferentes polímeros: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). Os dois primeiros são classificados como polímeros flexíveis, enquanto o último é um polímero rígido. Espera-se com este trabalho contribuir para um melhor entendimento dos mecanismos de agregação e desagregação de polímeros.

1.2 Estado da Arte

O trabalho pioneiro que descreve o fenômeno que atualmente é conhecido como redução de arrasto foi realizado por Forrest e Grierson (1931). Os autores notaram que durante o processo produtivo de uma indústria de papel e celulose, a energia necessária para o escoamento de água pura era maior do que quando se tinha a presença de fibras de madeira na água. Entretanto, naquela época, este fenômeno não obteve o devido reconhecimento. Foi somente em 1948, com o estudo realizado por Toms (1948), que o fenômeno foi reportado e recebeu a merecida importância. Toms observou com seus experimentos que ao adicionar polímeros de alto peso molecular ao solvente em escoamentos turbulentos, obtém-se uma redução da perda de energia, proporcionando um aumento da vazão mantendo um mesmo gradiente de pressão. O autor relata ainda que essa redução da perda de energia é intensificada com o aumento do número de Reynolds. Pela sua contribuição, o fenômeno ficou conhecido como *Toms effect*. Foi apenas em 1964, com o trabalho desenvolvido por Savins (1964), que foi cunhado o termo redução de arrasto (*drag reduction*, DR).

Savins (1964) definiu DR como uma razão entre os gradientes de pressão da solução e do solvente, ambos medidos na mesma vazão e na mesma tubulação, conforme representado na Equação 1.

$$DR = \frac{\Delta P}{\Delta P_s} \quad (1)$$

Em que ΔP é o gradiente de pressão da solução e ΔP_s é o gradiente de pressão do solvente. Dessa forma, a partir da definição de Savins (1964), se o resultado da razão entre os gradientes for menor que 1, a solução é considerada redutora de arrasto. O valor de DR em termos percentuais é definido pela Equação 2.

$$\%DR = (1 - DR) \times 100 \quad (2)$$

A definição da redução de arrasto proposta por Lumley (1969) expressa DR comparando-se o fator de atrito da solução com o fator de atrito do solvente puro. Neste caso, ambos os escoamentos devem apresentar o mesmo número de Reynolds. Há a redução de arrasto quando o fator de atrito da solução é menor do que o fator de atrito do solvente utilizado. Essa definição é largamente utilizada, sendo definida pela Equação 3.

$$\%DR = \frac{(f_s - f)}{f_s} \times 100 \quad (3)$$

Em que f e f_s representam o fator de atrito da solução aditivada e do solvente, respectivamente.

Apesar da grande quantidade de trabalhos científicos que estudam o fenômeno de redução de arrasto, realizados desde a sua descoberta há mais de 70 anos, não há uma teoria universal que fornece uma explicação dos mecanismos de como ocorre a redução de arrasto pela injeção de polímeros. No entanto, existem duas teorias que são aceitas na comunidade científica que estão baseadas no efeito do estiramento do polímero no escoamento: a teoria viscosa, defendida por Lumley (1973), e a teoria elástica, proposta por Tabor e Gennes (1986). A teoria viscosa de Lumley (1973) sugere que a interação entre o polímero e os vórtices do escoamento turbulento ocorre na subcamada de transição (onde as tensões viscosas e as tensões turbulentas são relevantes), de forma que os vórtices dessa região provocam o estiramento do polímero, aumentando significativamente a viscosidade extensional da solução. O autor argumenta que esse incremento da viscosidade extensional suprime as flutuações turbulentas (responsáveis pela dissipação de energia), aumentando a espessura da subcamada de transição e, conseqüentemente, reduzindo o domínio turbulento e o atrito.

A teoria elástica proposta por Tabor e Gennes (1986), postula que o efeito do estiramento do polímero é relevante apenas nas pequenas escalas da turbulência, quando a energia elástica armazenada pelos polímeros parcialmente esticados pelos vórtices se torna comparável à energia cinética turbulenta. Com isso, a cascata de Kolmogorov é interrompida prematuramente pelas macromoléculas, impedindo a transferência de energia entre os vórtices do escoamento turbulento. Dessa forma, a dissipação da energia nas menores escalas da turbulência é reduzida, aumentando a espessura da subcamada de transição e reduzindo o arrasto.

Outra teoria interessante que busca explicar os mecanismos da redução de arrasto pela injeção de polímeros foi proposta no trabalho desenvolvido por Dubief et al. (2004). Utilizando a simulação numérica direta com o modelo FENE-P (*Finitely Extensible Non-linear Elastic - Peterlin*), os autores investigam a interação dos polímeros flexíveis com as estruturas turbulentas do escoamento em um canal. De acordo com o Dubief et al. (2004), os polímeros localizados próximos à parede trabalham de forma cíclica e organizada, armazenando energia cinética dos vórtices enquanto são esticados e cedendo essa energia para o escoamento principal quando se encolhem novamente. Esse comportamento é ilustrado esquematicamente na Figura 1, em que E (chamado pelos autores de "trabalho do polímero") representa a interação do polímero com os vórtices turbulentos, x refere-se à direção principal do escoamento e α uma direção qualquer. Então, o polímero, que inicialmente encontra-se encolhido na região próxima à parede (devido à redução da turbulência nessa região por dissipação viscosa), é impulsionado até a subcamada de transição, onde interage com os vórtices do escoamento, sendo esticado e armazenando a energia extraída dos vórtices ($E_\alpha < 0$). Posteriormente, este polímero é novamente enviado para a região da subcamada viscosa, onde volta a se encolher, transferindo a energia armazenada para o escoamento principal ($E_x > 0$). Este ciclo de "estica-encolhe" se repete inúmeras vezes durante o escoamento.

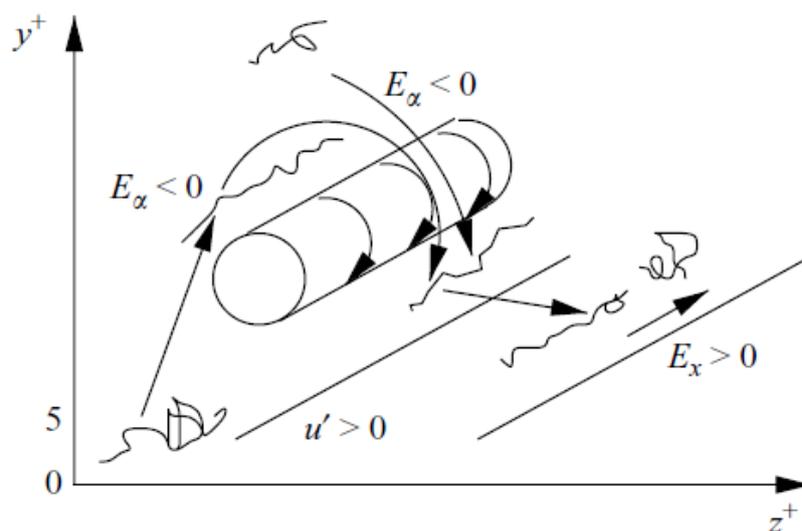


Figura 1 – Processo de interação das macromoléculas do polímero com os vórtices próximo à parede.

Fonte: Dubief et al. (2004).

Além das teorias dos mecanismos de como ocorre a redução de arrasto, outro aspecto de suma importância do fenômeno diz respeito ao limite máximo da redução de arrasto, evidenciado por Virk et al. (1967) em seu estudo experimental do escoamento em dutos utilizando diferentes soluções poliméricas diluídas. Os autores observaram que, para um número de Reynolds (Re) fixo, aumentando a concentração polimérica (c), aumenta a redução de arrasto até atingir um valor máximo. Este valor máximo é denominado de máxima redução de arrasto (*Maximum Drag Reduction*, MDR), Lei de Virk ou Assíntota de Virk (VIRK; MICKLEY; SMITH, 1970). Além disso, segundo os autores, ao fixar concentração e aumentar o número de Reynolds do escoamento, a redução de arrasto também aumenta até atingir o MDR. A Figura 2 ilustra, em coordenadas de Prandtl-von Kármán, os comportamentos da redução de arrasto em função do aumento da concentração ou do aumento do Re .

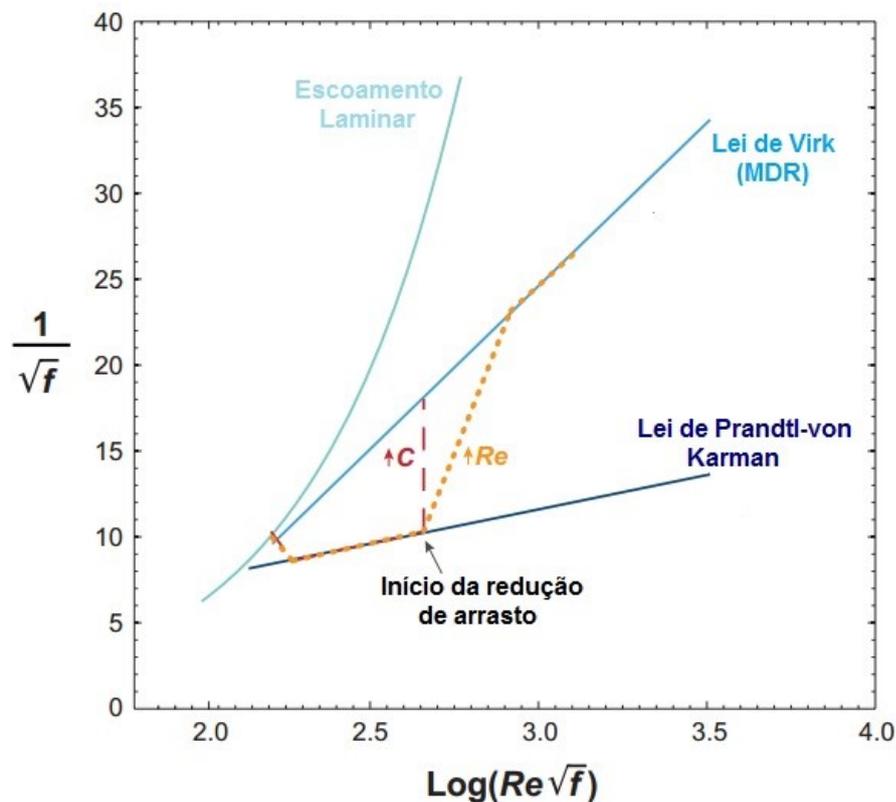


Figura 2 – Trajetória da redução de arrasto proporcionada pela adição de polímeros no escoamento.

Fonte: Adaptado de White e Mungal (2008).

De acordo com White e Mungal (2008), há duas interpretações para a Lei de Virk: uma com base na teoria viscosa e outra baseada na teoria elástica. Na interpretação relacionada com a teoria viscosa, utilizada por Virk (1975) e Sreenivasan e White (2000), MDR ocorre quando o efeito do polímero é sentido em todas as escalas do escoamento. Neste momento, a subcamada de transição é estendida o máximo possível, ocupando toda a camada limite. Na segunda interpretação, baseada na teoria elástica e defendida por Warholic, Massah e Hanratty

(1999) e Ptasinski et al. (2001), a MDR ocorre quando os tensores de Reynolds são reduzidos por completo e a turbulência é sustentada principalmente pelas flutuações das tensões poliméricas.

O início da redução de arrasto, "*onset*", apresentado também na Figura 2, é outro ponto que divide a opinião dos pesquisadores. Para aqueles que defendem a teoria viscosa (LUMLEY, 1969; RYSKIN, 1987; L'VOV et al., 2004), o início da redução de arrasto ocorre quando os vórtices da subcamada de transição são capazes de interagir com os polímeros e esticá-los, provocando a supressão das flutuações turbulentas e aumentando a espessura da subcamada de transição. Em contrapartida, os pesquisadores que acreditam na teoria elástica (TABOR; GENNES, 1986; JOSEPH, 1990), sugerem que o "*onset*" ocorre no momento em que a cascata de Kolmogorov é prematuramente interrompida. Isso acontece quando a energia armazenada pelas macromoléculas parcialmente esticadas do polímero é comparável à energia cinética turbulenta de algumas escalas na região da subcamada de transição.

Os polímeros rígidos e flexíveis possuem comportamentos distintos em reduzir o arrasto. De acordo com Virk (1975), os dois comportamentos são classificados como: o Tipo A e o Tipo B. O comportamento do Tipo A ocorre quando as moléculas do polímero encontram-se encolhidas (enoveladas) em repouso e necessitam um certo nível de turbulência para que as suas moléculas sejam esticadas e ocorra a redução do arrasto. Este tipo de comportamento é característico de polímeros flexíveis, como o PEO e PAM. Já o comportamento do Tipo B ocorre quando as moléculas do polímero já se encontram estiradas em repouso. Tal comportamento é característico de polímeros rígidos, como a Goma Xantana. Segundo Gasljevic, Aguilar e Matthys (2001), as moléculas de um polímero que apresenta um comportamento do Tipo A passam a apresentar um comportamento do Tipo B após seu estiramento máximo e antes que a cisão mecânica torna-se significativa.

Um ponto fundamental da redução de arrasto por polímeros e que é extensivamente explorado cientificamente é a perda de eficiência de DR devido a degradação mecânica das macromoléculas. De acordo com White e Mungal (2008), a degradação mecânica polimérica ocorre quando as macromoléculas são quebradas devido as tensões do escoamento turbulento. Dessa forma, as moléculas são divididas em outras menores, ocasionando a perda de eficiência do polímero em reduzir o arrasto. Utilizando técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), Horn e Merrill (1984) evidenciam em seu estudo que as cisões das cadeias poliméricas ocorrem próximas ao seu ponto médio. Os autores ainda sugerem que a degradação do polímero acontece quando as macromoléculas encontram-se esticadas e alinhadas com o escoamento. A Figura 3 apresenta um esquema que retrata este processo de cisão mecânica do polímero.

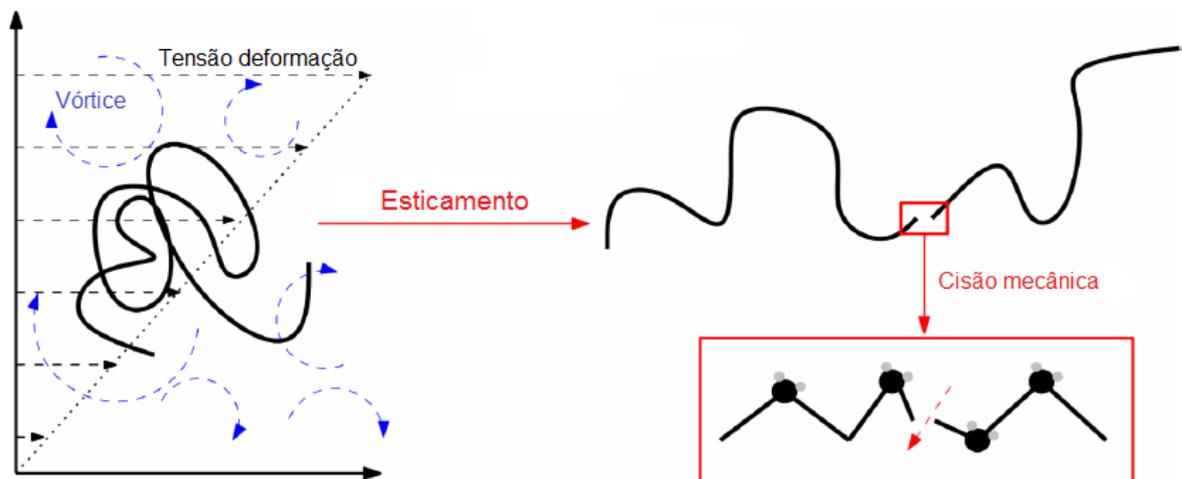


Figura 3 – Processo de esticamento e cisão molecular do polímero.

Fonte: Adaptado de Soares et al. (2015).

Paterson e Abernathy (1970), analisando escoamentos turbulentos em dutos de soluções poliméricas de Óxido de Polietileno (PEO), constataram que em números de Reynolds mais elevados, a degradação das moléculas poliméricas era mais intensa. Além disso, os autores observaram que o aumento do peso molecular ou da concentração da solução, favorecia um aumento da resistência à degradação.

Vanapalli, Ceccio e Solomon (2006), em suas investigações em escoamentos turbulentos em dutos com soluções de Óxido de Polietileno (PEO) e Poliácridamida (PAM), verificaram que ao manter o número de Reynolds fixo, o peso molecular médio reduzia gradativamente com a cisão molecular, e a partir de certo instante, a redução de arrasto tendia a um regime permanente (valor assintótico) e nenhuma degradação adicional é observada. Esse comportamento também foi observado por Choi et al. (2000), Pereira, Andrade e Soares (2013) e Soares et al. (2015).

Em um trabalho recente, Soares (2020a) faz um importante *review* da degradação mecânica dos polímeros, detalhando o fenômeno e suas principais variáveis. De acordo com o autor, o mecanismo de cisão polimérica depende de diversos parâmetros: da concentração do polímero no fluido, massa molecular do polímero, estrutura química do polímero, configuração linear do polímero, temperatura, intensidade da turbulência (geralmente quantificada pelo número de Reynolds), interação polímero-solvente (qualidade do solvente), tempo de residência, polidispersidade, geometria e ocorrência local (contrações, expansões, etc). Martins, Soares e Siqueira (2022) investigaram o efeito de contrações abruptas (comuns em sistemas de tubulações) na degradação polimérica do PEO. Os autores observaram que as contrações exercem grande influência na cisão das cadeias poliméricas, acelerando demasiadamente a degradação do polímero. Verificaram que quanto maior a relação entre os diâmetros na contração, mais intensa é a cisão mecânica do polímero.

Com relação ao comportamento da redução de arrasto em função do tempo, para um valor fixo de número de Reynolds, e a eficiência do polímero flexível como aditivo redutor de arrasto, Pereira, Andrade e Soares (2013), Andrade, Pereira e Soares (2014) e Pereira et al. (2017) apresentam importantes resultados em seus estudos. A Figura 4 ilustra o comportamento observado pelos pesquisadores.

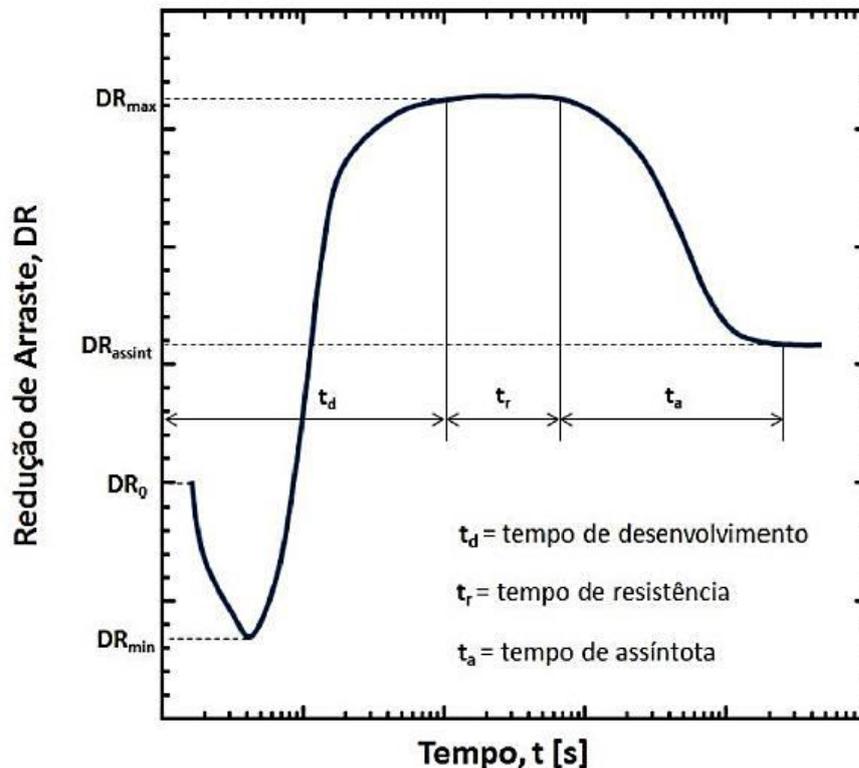


Figura 4 – Redução de arrasto em função do tempo.

Fonte: Adaptado de Pereira, Andrade e Soares (2013).

Pela Figura 4, os autores observaram que nos primeiros instantes do teste, logo após o polímero ser injetado no escoamento turbulento, o DR reduz de DR_0 até DR_{min} , antes de atingir o nível máximo de eficiência, denominado pelos autores de DR_{max} . De acordo com Dimitropoulos et al. (2005), este comportamento inicial de queda de DR provavelmente esteja relacionada à uma rápida retirada de energia do escoamento, devido ao estiramento abrupto das moléculas do polímero, acarretando no aumento da viscosidade extensional e, conseqüentemente, no incremento do fator de atrito da solução. Após este efeito, o DR aumenta de seu nível mínimo (DR_{min}) até o seu nível máximo (DR_{max}). Supõe-se que a máxima redução de arrasto se dá quando um número suficiente de macromoléculas, que estão em um ciclo de estica-encolhe, interagem com as estruturas turbulentas em um estado de equilíbrio. O tempo para atingir DR_{max} é chamado de tempo de desenvolvimento, t_d . Logo após t_d , observa-se na Figura 4 que DR_{max} se mantém constante durante certo intervalo de tempo, chamado de tempo de resistência, t_r . Finalmente, depois de t_r , o DR começa a reduzir gradativamente devido o efeito da degradação do polímero, até atingir um valor assintótico, DR_{assint} . O período de tempo para obter DR_{assint} é

denominado de tempo de assíntota, t_a (PEREIRA; ANDRADE; SOARES, 2013).

De acordo com Soares et al. (2015), a degradação mecânica é uma característica dos polímeros flexíveis, como o PEO e a PAM. Os autores supõem que as cadeias poliméricas dos polímeros rígidos se interligam, por meio de forças intermoleculares, e formam agregados. Então, a perda de eficiência em reduzir arrasto desses polímeros está associada ao rompimento das ligações entre as cadeias poliméricas pelo escoamento turbulento, fenômeno denominado de desagregação polimérica (SOARES, 2020a). Wyatt, Gunther e Liberatore (2011) realizou uma série de experimentos em escoamentos turbulentos utilizando a Goma Xantana e evidenciou que as moléculas de XG formam agregados. Os autores acreditam que a perda de eficiência observada em seus estudos é uma consequência da desagregação.

Recentemente, Santos et al. (2020) apresentam em seu trabalho outras evidências importantes de que a desagregação é a principal responsável pela perda de eficiência de DR quando a Goma Xantana é o aditivo redutor de arrasto. Os autores mostraram que a viscosidade específica e a concentração de overlap de XG não se alteram, mesmo após longos períodos de experimentos de escoamentos turbulentos com elevado número de Reynolds. A ideia da desagregação como explicação da perda de eficiência de DR também foi considerada por outros autores (COELHO et al., 2016; NOVELLI et al., 2019; SOARES et al., 2019), realizando experimentos utilizando polímeros rígidos.

Um esquema do mecanismo de desagregação é ilustrado na Figura 5, em que inicialmente duas moléculas estão ligadas por forças intermoleculares (agregadas). Após a aplicação de uma tensão pelo escoamento turbulento, ocorre a desaglomeração ou desagregação das moléculas. Assim, o comprimento médio da cadeia polimérica é reduzido e há uma perda da eficiência em reduzir o arrasto.

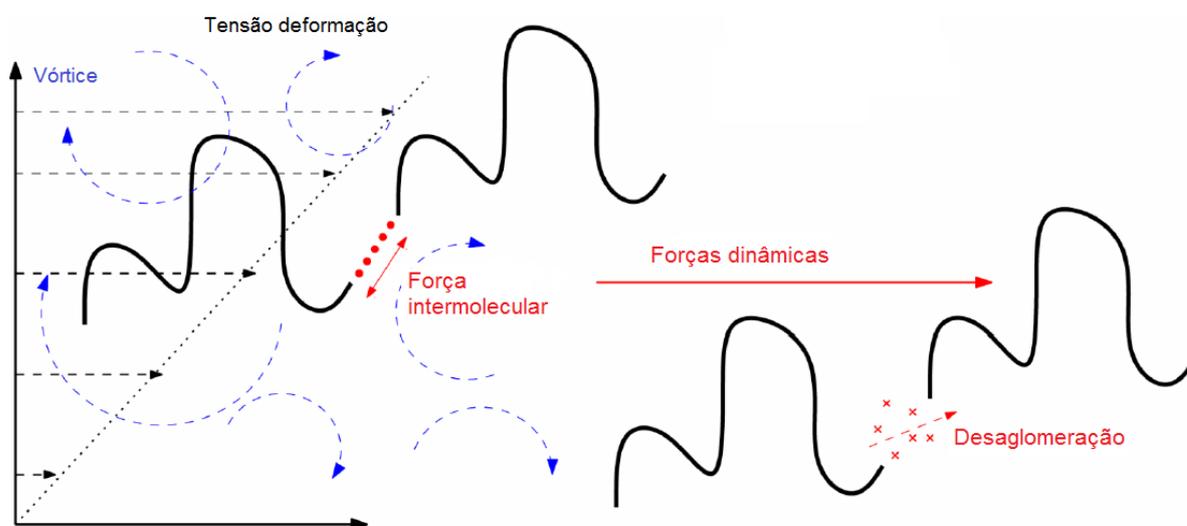


Figura 5 – Processo de desagregação molecular do polímero.

Fonte: Adaptado de Soares et al. (2015).

Acredita-se que a agregação e a desagregação também ocorrem em soluções com polímeros flexíveis. Utilizando a técnica de espalhamento dinâmico de luz (*Dynamic Light Scattering*, DLS), Shetty e Solomon (2009) apresentam evidências de que ocorre a formação de agregados em soluções aquosas de Óxido de Polietileno (PEO), até em baixas concentrações. Corroborando com as conclusões de Dunlop e Cox (1977). Os autores também observaram a formação de agregados em soluções de PEO.

No estudo realizado por Liberatore et al. (2004), através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), os pesquisadores verificaram que a agregação também está presente em soluções de Poliacrilamida (PAM). Os autores constataram após alguns experimentos, que mesmo obtendo uma perda de eficiência de DR, a massa molecular do polímero manteve-se inalterada, indicando que não houve degradação mecânica. Eles acreditam que a perda de eficiência da redução de arrasto dos seus experimentos não está necessariamente relacionada com a cisão mecânica do polímero, a desagregação também é relevante.

A agregação é sustentada por forças intermoleculares, mais fracas que as forças intramoleculares. Logo, a força hidrodinâmica necessária para promover a desagregação é muito menor do que é a força necessária para causar a degradação mecânica (relacionada com forças intramoleculares) (SOARES, 2020a). Em vista disso, se as ligações intermoleculares forem quebradas pelo escoamento turbulento, após algum tempo em repouso, os agregados poderão ser recuperados pelo movimento browniano das moléculas do polímero. Pereira, Andrade e Soares (2013) buscaram investigar esta hipótese. Os autores realizaram experimentos com soluções diluídas de 50 ppm de Goma Xantana que foram previamente cisalhadas em elevadas taxas. Os testes foram feitos para um número de Reynolds fixo e temperatura fixa. Comparou-se os resultados das soluções pré-cisalhadas com os dados da solução nova (não cisalhada). Uma solução foi testada imediatamente após o pré-cisalhamento, enquanto outra permaneceu em repouso durante 100 horas após o pré-cisalhamento. Os resultados mostraram que o DR_{max} para a solução que ficou 100 horas em repouso foi um pouco maior que para a primeira solução. Os autores acreditam que este fato observado supostamente foi devido à recuperação de agregados.

É importante também destacar as principais propriedades dos três polímeros que são empregados neste trabalho: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). O Óxido de Polietileno é um polímero sintético de cadeia linear e flexível, solúvel em água. É obtido da polimerização do Óxido de Etileno (éter cíclico, C_2H_4O). A Figura 6 (A) ilustra a unidade estrutural do PEO, em que X indica o número de unidades estruturais ou grau de polimerização. A Poliacrilamida, assim como o PEO, é um polímero sintético de cadeia linear e flexível, solúvel em água. É produzida pela polimerização da Acrilamida. Sua unidade estrutural está apresentada na Figura 6 (B). A Goma Xantana, Figura 6 (C), é um polissacarídeo produzido pela fermentação da bactéria do tipo *Xanthomonas campestris*. É considerado um biopolímero de cadeia rígida.

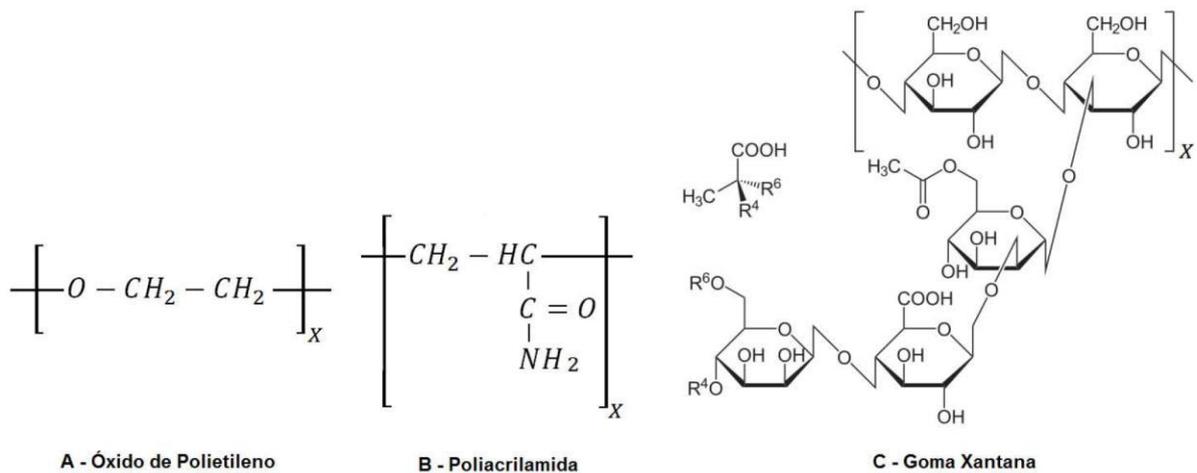


Figura 6 – Fórmulas estruturais dos polímeros. (A) PEO. (B) PAM. (C) XG.

Fonte: Adaptado de Pereira (2012).

É evidente os avanços alcançados com relação ao entendimento dos mecanismos da redução de arrasto. Porém, muitos aspectos ainda não são bem compreendidos, como o mecanismo da desagregação do polímero. Apesar da existência de estudos na literatura relacionados com o processo de formação de agregados (agregação) e com o mecanismo de desagregação, ainda não há estudos conclusivos que investiguem a possibilidade de regeneração de agregados em uma solução polimérica, fenômeno aqui denominado de reagregação. Essa hipótese foi apresentada inicialmente por Pereira, Andrade e Soares (2013), mas ainda carece de investigações. Possivelmente, a reagregação das cadeias poliméricas acarreta em uma recuperação de eficiência do polímero em reduzir o arrasto.

1.3 Caracterização do problema

Há evidências que ocorre a formação de agregados em soluções poliméricas diluídas, mesmo em baixas concentrações. Tais agregados podem eventualmente ser recuperados após sua desagregação pelo escoamento turbulento, promovendo a regeneração da eficiência de redução de arrasto. Entretanto, não existem estudos conclusivos que provem a ocorrência desse fenômeno.

O presente trabalho investiga experimentalmente a possibilidade de regeneração da redução de arrasto em escoamentos turbulentos e o mecanismo de desagregação de polímeros de alta massa molecular e sua função desempenhada na perda de eficiência de DR em relação à degradação mecânica. Os experimentos são realizados em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos do tipo Taylor-Couette, que é conectada em um reômetro controlado por um computador e equipado com um banho termostático, para um controle de temperatura. São estudadas soluções poliméricas aquosas de três polímeros diferentes: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). Os principais resultados de redução de arrasto são apresentados em termos de DR em função do tempo de experimento. Compara-se os resultados das soluções novas (não cisalhadas) com os resultados das soluções previamente

cisalhadas, com o intuito de avaliar se a eficiência de DR é recuperada após diferentes períodos de tempo de repouso da solução polimérica pré-cisalhada.

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

Este capítulo destina-se à descrição dos métodos empregados para a realização dos testes experimentais. Apresenta-se os principais equipamentos utilizados, os procedimentos de preparo e caracterização das soluções poliméricas e o detalhamento dos experimentos de redução de arrasto e de pré-cisalhamento das amostras.

2.1 Equipamentos

Os estudos experimentais sobre a redução de arrasto podem ser realizados utilizando bancadas de tubulações ou geometrias rotativas. No caso das investigações em tubulações, têm-se a vantagem de uma melhor representação dos escoamentos turbulentos que ocorrem nas aplicações práticas na indústria de uma forma geral. Já as geometrias rotativas, apresentam a vantagem de redução do tempo de teste e um volume bem menor de amostra necessária para a realização dos experimentos (CHOI et al., 2000).

Neste trabalho, como objetiva-se realizar simultaneamente experimentos de redução de arrasto e de *flow curves* logo após o pré-cisalhamento das amostras das soluções poliméricas, foi necessário a utilização de dois reômetros comerciais. O reômetro HAAKE MARS II foi usado para a realização dos testes de redução de arrasto e de pré-cisalhamento, e é o mesmo utilizado por Pereira e Soares (2012), Soares et al. (2020b) e Barbosa et al. (2022). Já o reômetro HAAKE MARS 60 foi empregado nos experimentos de curvas de viscosidade. Ambos modelos são fabricados pela empresa alemã *Thermo Scientific* e são semelhantes, diferenciando-se em suas estruturas de fixação das geometrias de trabalho. A Figura 7 ilustra o equipamento e seus principais componentes funcionais.

Um banho termostático tipo Thermo HAAKE Phoenix II, modelo C25P, da empresa *Thermo Scientific*, foi conectado ao reômetro para garantir um controle preciso da temperatura durante os testes. Para o funcionamento do rotor, a "cabeça" do reômetro necessita de ar comprimido, que é fornecido por um compressor isento de óleo, modelo MSV 12/175, fabricado pela empresa *Schulz*. Após o compressor, o ar passa por um sistema de filtragem e secagem por adsorção da empresa *Bel Air*. Todos os experimentos são controlados automaticamente por um computador e os dados foram exportados utilizando um *software* fornecido pelo fabricante do equipamento.

Para o preparo das soluções poliméricas, duas balanças diferentes foram utilizadas. Com o intuito de medir a massa dos polímeros, usou-se uma balança analítica eletrônica modelo ABT 320-4M, fabricada pela empresa *KERN & SOHN GmbH*, com precisão de 0,1 mg. Para a medição da massa do solvente, foi utilizada uma balança semi-analítica com capacidade de 2200 g da empresa *Tecnal*, modelo B-TEC 2200, com precisão de 0,01 g.



Figura 7 – Reômetro comercial modelo HAAKE MARS II.

Fonte: Pereira (2012).

2.2 Geometrias de teste

Os experimentos de redução de arrasto foram realizados utilizando uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos do tipo Taylor-Couette, a mesma usada por Pereira e Soares (2012), Soares et al. (2020b) e Barbosa et al. (2022). Um desenho esquemático com os detalhes dessa geometria é apresentada na Figura 8 (A).

Na geometria Taylor-Couette da Figura 8 (A), o cilindro externo (copo) permanece fixo e o cilindro interno, um tubo compacto denominado rotor, pode girar em torno do eixo de simetria do copo com uma determinada velocidade angular. A amostra do fluido é depositada na folga entre os dois cilindros. Suas dimensões importantes são seus raios, $R_i = 20,71$ mm e $R_o = 21,70$ 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.

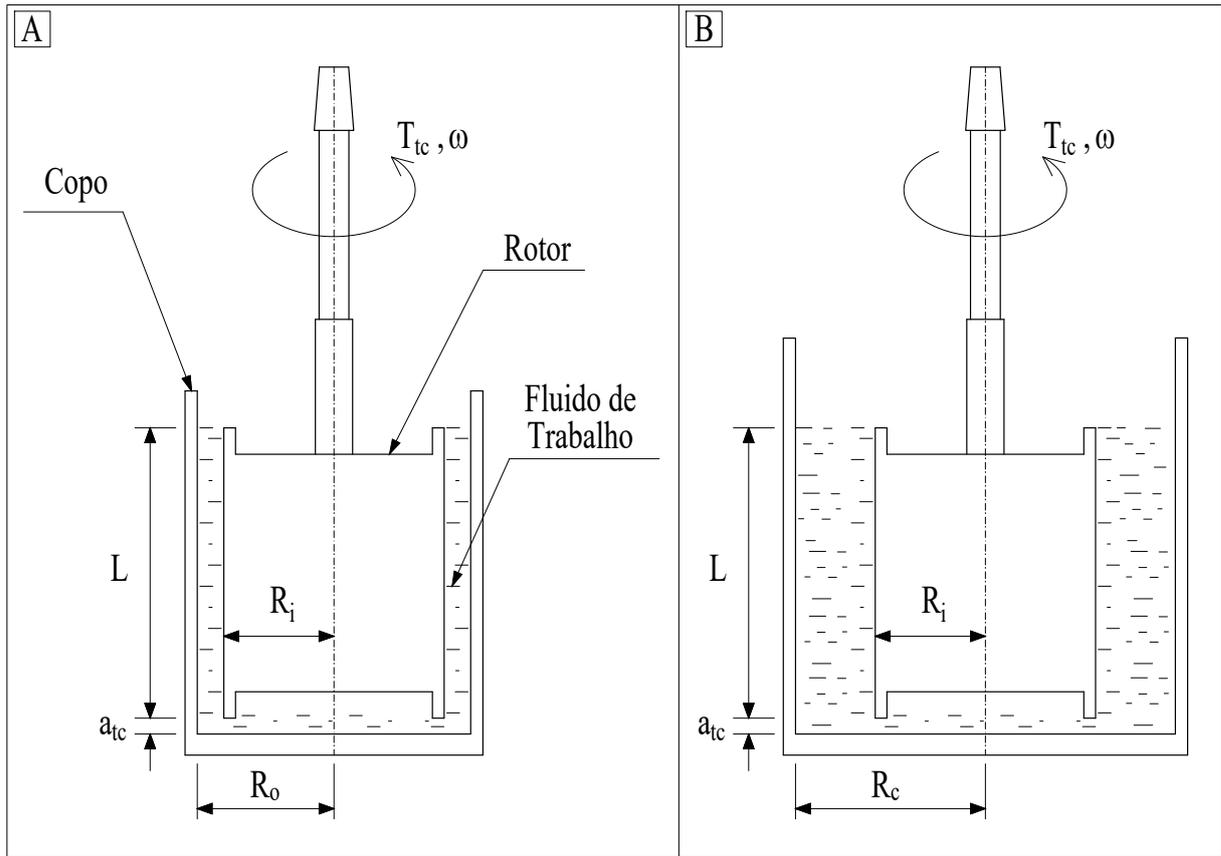


Figura 8 – Desenho esquemático com os detalhes das geometrias utilizadas nos experimentos. (A) Geometria Taylor-Couette usada nos testes de redução de arrasto. (B) Geometria Taylor-Couette utilizada no pré-cisalhamento das amostras.

A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é uma função da velocidade angular do rotor (ω) e do fator geométrico K , $K = \frac{2R_o^2}{R_o^2 - R_i^2}$, conforme a Equação 4.

$$\dot{\gamma} = K\omega = K \frac{2\pi}{60} \Omega \quad (4)$$

onde Ω é a rotação do rotor (em rpm).

O torque medido do rotor (T_{tc}) está relacionado com a tensão de cisalhamento nominal na superfície do rotor, τ_w , conforme a Equação 5.

$$T_{tc} = 2\tau_w \pi L R_i^2 \quad (5)$$

O fator de atrito de Fanning, f , baseado no raio característico do rotor (R_i) e na velocidade linear característica do rotor (u), é dado pela Equação 6.

$$f = \frac{2\tau_w}{\rho u^2} = \frac{2\tau_w}{\rho(\omega R_i)^2} \quad (6)$$

O número de Reynolds é definido como:

$$Re = \frac{8\rho u^2}{\tau_w} = \frac{8\rho\omega R_i^2}{K\eta} \quad (7)$$

onde η é a viscosidade cisalhante da solução polimérica, $u = \omega R_i$ é a velocidade característica, ρ é a massa específica e τ_w sendo definido como $\tau_w = \eta \dot{\gamma}_w$. Desse modo, no escoamento em regime laminar, o produto fRe é sempre 16, independente do tipo de fluido ou geometria utilizada (THOMPSON; SOARES, 2016; COSTALONGA; LOUREIRO; SOARES, 2017).

Para realizar o pré-cisalhamento das soluções poliméricas, utilizou-se outro conjunto de cilindros concêntricos do tipo Taylor-Couette, formado pelo mesmo rotor usado nos experimentos principais de DR mas com um cilindro externo (copo) diferente, conforme ilustrado no desenho esquemático da Figura 8 (B). A troca do copo foi feita com intuito de obter um volume maior de solução polimérica pré-cisalhada, suficiente para realizar todos os testes de regeneração.

As dimensões relevantes da geometria de pré-cisalhamento são os raios $R_i = 20,71$ mm e $R_c = 35$ mm, comprimento do rotor, $L = 55,00$ mm, e a distância do rotor ao fundo do copo, $a_{tc} = 3,00$ mm. O volume total de amostra depositada no interior do copo é de 150 ml.

2.3 Preparo e caracterização das soluções poliméricas

Três polímeros solúveis em água diferentes são analisados neste trabalho. Dois polímeros flexíveis: Óxido de Polietileno (com massa molecular $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol), Poliacrilamida (com massa molecular $M_v = 2,5 \times 10^6$ g/mol); e um polímero rígido: Goma Xantana (com massa molecular $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol). Todos fornecidos pela Sigma-Aldrich. A justificativa do estudo desses três polímeros se dá, principalmente, pela significativa redução de arrasto obtida e por serem largamente utilizados como aditivos redutores de arrasto (VIRK et al., 1967; CHOI et al., 2000; SOHN, 2001; PEREIRA; ANDRADE; SOARES, 2013; SANDOVAL; SOARES, 2016; HAN; DONG; CHOI, 2017). Os valores mencionados de M_v dos polímeros PEO e PAM foram obtidos em trabalhos anteriores (MARTINS; SOARES; SIQUEIRA, 2022; BARBOSA et al., 2022), calculando-se inicialmente a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de cada polímero utilizando a equação de Huggins e, logo em seguida, usando a equação de Mark-Houwink (como descrevem Flory (1971) e Kulicke e Clasen (2004)). Os resultados de massas moleculares encontrados são bem próximos dos indicados pela Sigma-Aldrich.

Nesta pesquisa, os experimentos foram realizados utilizando duas diferentes concentrações: $c = 50$ ppm; e $c = 150$ ppm. Desse modo, para os três polímeros foram empregadas soluções diluídas. Uma vez que as concentrações de *overlap* (c^* , concentrações abaixo das quais as soluções são consideradas diluídas) dos polímeros PEO, PAM e XG usados são $c^*_{PEO} \approx 1510$ ppm, $c^*_{PAM} \approx 470$ ppm e $c^*_{XG} \approx 181$ ppm. Os valores de c^* foram retirados das pesquisas realizadas por Martins, Soares e Siqueira (2022), Santos et al. (2020) e Barbosa et al. (2022), tendo em vista que utilizou-se neste trabalho os mesmos polímeros usados por esses autores.

As amostras de soluções poliméricas foram preparadas depositando-se cuidadosamente o polímero (em pó) diretamente sobre a superfície do solvente, que foi a água deionizada. Para evitar qualquer degradação ou desagregação antes do início dos experimentos, nenhum agitador ou misturador foi utilizado. A diluição foi simplesmente por difusão natural. Além disso, adotou-se um tempo de diluição de 96 horas, de modo a garantir a obtenção de soluções completamente diluídas e homogêneas, conforme sugerido por Pereira e Soares (2012). Para o preparo das amostras de XG, decidiu-se adicionar ao solvente um biocida natural, com o intuito de evitar ou, pelo menos, minimizar o efeito de uma degradação biológica antes dos testes. Assim como usado por Santos et al. (2020), adicionou-se uma concentração de 500 ppm de sorbato de potássio ($C_6H_7KO_2$).

Com relação às condições de armazenagem, logo após o preparo das soluções poliméricas, os recipientes contendo as soluções de PAM e PEO foram lacrados e armazenados em um armário protegido da luz, em uma sala com ar-condicionado e temperatura controlada em 20 °C. Já no caso das soluções de XG, por ser um biopolímero, decidiu-se armazenar os recipientes fechados em uma geladeira (temperatura de aproximadamente 6 °C), visando a prevenção ou redução de uma degradação biológica, assim como foi feito por Novelli et al. (2019).

2.3.1 Medição da viscosidade cisalhante

Para inferir a viscosidade cisalhante das soluções poliméricas, avaliou-se as curvas de viscosidade (*flow curves*), as quais são gráficos que apresentam o comportamento da viscosidade cisalhante (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Os testes foram realizados no reômetro utilizando uma geometria rotativa formada por dois cilindros concêntricos de dupla folga (*Double-gap*). Geometria similar à utilizada por Pereira e Soares (2012), Andrade, Pereira e Soares (2015), Martins, Soares e Siqueira (2022). A escolha da *Double-gap* se deu devido a sua maior área de contato superficial, o que fornece medições mais precisas de η para fluidos que apresentam baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento (da ordem de 10^{-3} Pa.s), que é caso das soluções poliméricas avaliadas neste trabalho. A medição da viscosidade foi feita para uma temperatura controlada de 25 °C e em uma faixa de rotação do rotor na qual o escoamento é laminar.

A Figura 9 apresenta as curvas de viscosidade das soluções poliméricas de PEO, PAM e XG após a completa diluição (soluções virgens), para as duas concentrações avaliadas neste trabalho: $c = 50$ ppm, Figura 9 (A); e $c = 150$ ppm, Figura 9 (B). Observa-se que as soluções de XG, especialmente para $c = 150$ ppm, apresentam um comportamento de fluido não-newtoniano afinante (*shear-thinning*). No entanto, para as soluções de PAM e PEO, o comportamento de η se aproxima de fluido newtoniano, principalmente na concentração de 50 ppm.

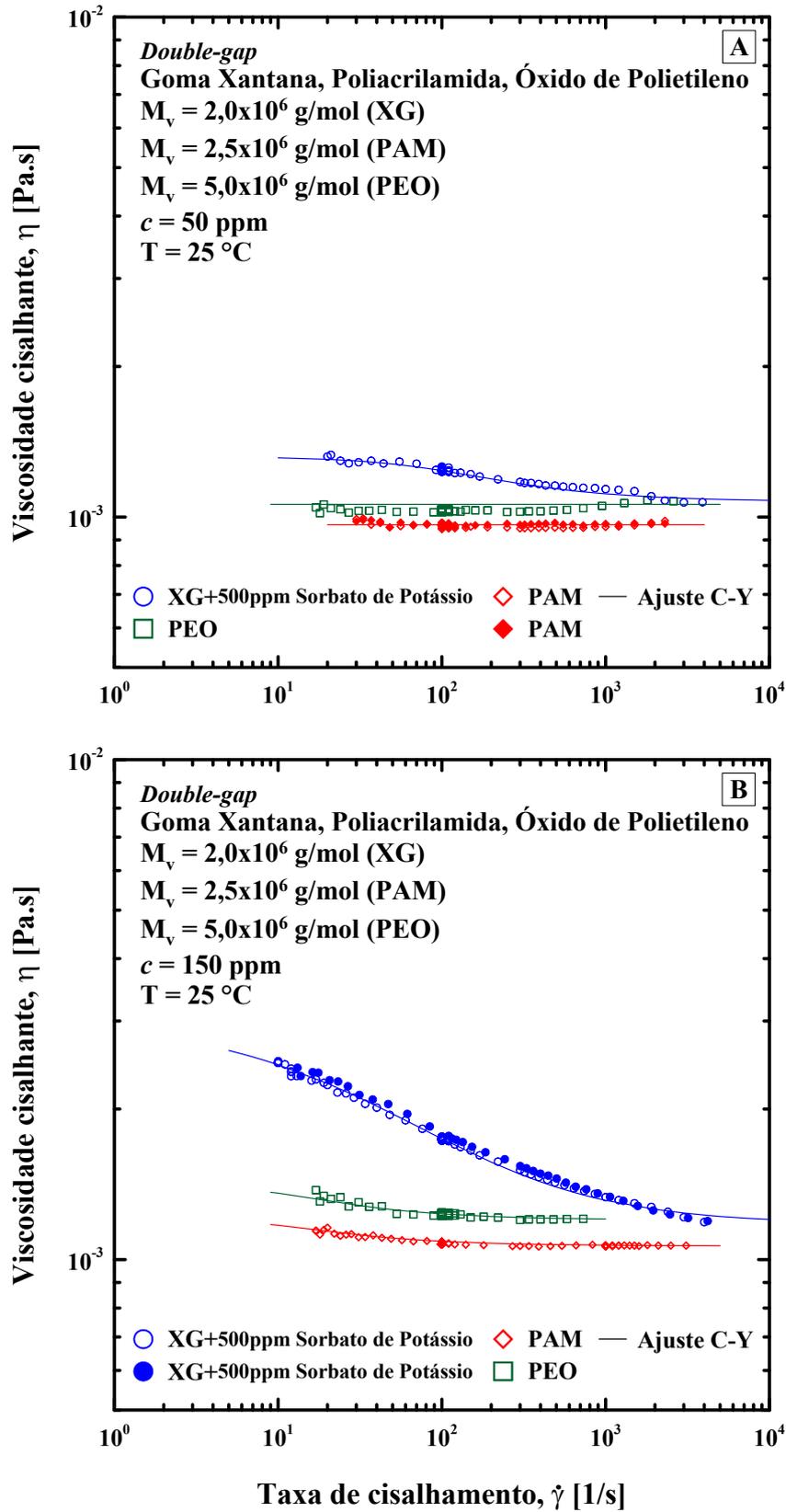


Figura 9 – Flow curves das soluções poliméricas virgens (soluções diluídas novas) de XG, PAM e PEO. Testes realizados a 25 °C. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.

As linhas cheias plotadas nos gráficos das *flow curves*, são ajustes de curvas feitos utilizando o modelo de Carreau-Yasuda, Equação 8. Onde η_0 e η_∞ representam, respectivamente, a viscosidade à taxa de cisalhamento zero e a viscosidade à taxa de cisalhamento infinita, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, λ_{CY} é uma constante de tempo, n é o índice de potência da região *power-law* e a é um parâmetro que descreve a transição entre a região de taxa de cisalhamento próxima de zero e a região *power-law* (YASUDA; ARMSTRONG; COHEN, 1981).

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (\lambda_{CY} \dot{\gamma})^a]^{n/a}} \quad (8)$$

No caso das *flow curves* apresentadas na Figura 9, o modelo Carreau-Yasuda utilizado se ajusta melhor com os dados das soluções virgens de XG, devido ao seu comportamento de fluido não-newtoniano afinante. Os parâmetros de ajuste para todas as curvas da Figura 9 são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do ajuste Carreau-Yasuda das curvas de viscosidade das soluções poliméricas virgens (soluções diluídas novas) de XG, PAM e PEO.

Polímero	c (ppm)	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	λ_{CY} (s)	n	a
PAM	50	0,00097	0,00097	—	—	—
PEO	50	0,00106	0,00106	—	—	—
XG	50	0,00132	0,00107	0,009	0,18	1,30
PAM	150	0,00120	0,00107	—	—	—
PEO	150	0,00140	0,00117	—	—	—
XG	150	0,00301	0,00118	0,021	0,19	0,67

Ademais, também são mostrados na Figura 9 os testes de repetibilidade das curvas de viscosidade, representados pelos símbolos preenchidos. Estes testes foram realizados visando verificar a confiabilidade de medição do equipamento utilizado. Pode-se perceber pela Figura 9 uma ótima reprodutibilidade dos resultados das *flow curves* obtidos pelo reômetro, tanto para a solução virgem de menor viscosidade (PAM, $c = 50$ ppm), quanto para a solução com a maior viscosidade (XG, $c = 150$ ppm), evidenciando assim, a precisão do equipamento e geometria rotativa usada.

2.3.2 Medição da viscosidade intrínseca

Além da viscosidade cisalhante η , a viscosidade intrínseca $[\eta]$ também foi utilizada para caracterizar as soluções poliméricas de PEO, PAM e XG, tanto as soluções virgens, quanto as soluções pré-cisalhadas. Objetiva-se avaliar, principalmente, o efeito dos testes de pré-cisalhamento na degradação do polímero, já que, conforme relatado por Kulicke e Clasen (2004), $[\eta]$ está diretamente relacionada com a massa molecular do polímero. Logo, se $[\eta]$ reduzir, a massa molecular do polímero também diminui, indicando a degradação, como foi mostrado por Martins, Soares e Siqueira (2022).

De acordo com Flory (1971), a viscosidade intrínseca pode ser obtida utilizando a equação de Huggins (dada pela Equação 9), onde η_{red} é a viscosidade reduzida ($\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c}$), η_{esp} é a viscosidade específica ($\eta_{esp} = \frac{\eta_p - \eta_s}{\eta_s}$), η_p é a viscosidade da solução polimérica, η_s é a viscosidade do solvente e β é uma constante experimental.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} = [\eta] + \beta[\eta]^2 c \quad (9)$$

Quando a viscosidade reduzida η_{red} é plotada em função da concentração c , a viscosidade intrínseca $[\eta]$ pode ser estimada a partir da extrapolação da curva de ajuste dos dados para $c \rightarrow 0$ (KULICKE; CLASEN, 2004). Esse procedimento foi adotado neste trabalho. Para isso, após o preparo e completa homogeneização das soluções com as concentrações principais estudadas nesta pesquisa (150 ppm e 50 ppm), amostras de concentrações menores foram diluídas a partir dessas soluções preparadas e foi feita a medição da η_{esp} de todas as amostras. A diluição foi feita da seguinte forma: após preparar a solução com $c = 150$ ppm, faz-se a diluição para as concentrações de 140, 130, 120, 110, 100 e 90 ppm. Após o preparo da solução com $c = 50$ ppm, faz-se a diluição para as concentrações de 40, 30, 20 e 10 ppm.

As medições da viscosidade η_{esp} foram realizadas em um viscosímetro capilar Cannon-Fenke, n.º 75, tipo 520 01. Com o intuito de garantir temperatura constante durante as medições, foi utilizado um banho termostático da *Thermo Scientific*, com controlador modelo DC30 e medidor de temperatura da *Fluke*, modelo 289. O banho foi configurado para manter a temperatura em 25 °C. Após inserir o capilar contendo a amostra no banho, aguardava-se 15 minutos para garantir o equilíbrio térmico da amostra com o banho. Foram realizadas 5 medições do tempo de escoamento para cada amostra.

2.4 Descrição dos experimentos realizados

2.4.1 Testes de redução de arrasto no reômetro

O teste de redução de arrasto realizado no reômetro consiste em impor uma velocidade angular constante ao rotor (ω) e mantê-la fixa por um certo período de tempo. Logo, avalia-se a redução de arrasto na geometria rotativa em função do tempo de experimento. Como todos os testes de DR são realizados em regime turbulento, para determinar o valor de ω , inicialmente é necessário obter as viscosidades η_∞ de cada solução polimérica a ser avaliada e então, a partir de um valor conhecido do número de Reynolds em que o escoamento é turbulento, utiliza-se a Equação 7.

O coeficiente de redução de arrasto, DR , é calculado com base no fator de atrito de Fanning. Para isso, compara-se o fator de atrito do solvente puro (f_s) com o fator de atrito da solução polimérica (f_p), para um mesmo número de Reynolds, conforme a Equação 10.

$$DR = 1 - \frac{f_p}{f_s} \quad (10)$$

Neste trabalho, todos os experimentos de DR foram realizados para um número de Reynolds fixo de $Re = 15000$ e uma temperatura controlada de $25\text{ }^\circ\text{C}$. A duração de todos os testes foi menor que 10000 segundos, para evitar efeitos de evaporação da amostra. Esses parâmetros foram os mesmos adotados por Barbosa et al. (2022). Os autores utilizaram a mesma geometria rotativa Taylor-Couette da Figura 8 (A) nos seus experimentos e verificaram que para $Re = 15000$ o escoamento é turbulento.

2.4.2 Testes de pré-cisalhamento das soluções poliméricas

Para realizar os experimentos visando a investigação da capacidade de regeneração da redução de arrasto dos polímeros usados neste trabalho, as amostras das soluções poliméricas foram previamente cisalhadas. Os testes de pré-cisalhamento foram feitos fixando a rotação do rotor em 2300 rpm durante 3600 segundos, tempo suficiente para garantir um escoamento turbulento com alto número de Reynolds e elevadas tensões de cisalhamento, promovendo a degradação e/ou desagregação das cadeias moleculares do polímero.

Logo após finalizar o teste de pré-cisalhamento, retirou-se pequenas amostras das soluções pré-cisalhadas para realizar experimentos simultâneos de curva de viscosidade e de DR, e a estimativa da viscosidade intrínseca $[\eta]$. Estes testes foram realizados com o intuito de verificar o efeito do pré-cisalhamento na degradação e desagregação das cadeias poliméricas, comparando os resultados obtidos com os dados das soluções virgens. Se a degradação polimérica foi relevante, espera-se uma redução na viscosidade da solução após o pré-cisalhamento. Já que, conforme relatado por Santos et al. (2020), possivelmente, a desagregação do polímero não é suficiente para reduzir a viscosidade da solução, diferente da degradação, em que há uma redução

da viscosidade pois ocorreu a quebra da cadeia molecular do polímero, reduzindo a sua massa molecular.

As amostras das soluções poliméricas pré-cisalhadas foram armazenadas em recipientes fechados e deixadas em repouso em ambientes controlados. No caso das soluções de PAM e PEO, seguindo o mesmo procedimento adotado para as soluções virgens, o armazenamento foi feito em um armário protegido da luz, em uma sala com ar-condicionado e temperatura controlada em 20 °C. Já no caso da XG, armazenou-se os recipientes fechados em uma geladeira, com intuito de prevenir a proliferação de bactérias e resultar em uma degradação biológica adicional, o que poderia influenciar nos resultados dos testes de regeneração de DR.

3 RESULTADOS

Neste capítulo, os resultados são separados em duas seções distintas. Primeiramente, na Seção 3.1, são apresentados os resultados do teste de pré-cisalhamento das soluções poliméricas, verificando o efeito do teste na degradação e/ou desagregação do polímero por meio das curvas de viscosidade e viscosidade intrínseca. Em seguida, na Seção 3.2, avalia-se a capacidade de regeneração da redução de arrasto dos polímeros PEO, PAM e XG ao longo dos dias, usando soluções diluídas de 50 ppm e 150 ppm.

3.1 Efeito do teste de pré-cisalhamento das soluções poliméricas

Conforme descrito na Seção 2.4, amostras de soluções poliméricas diluídas de Óxido de Polietileno, Poliacrilamida e Goma Xantana foram previamente cisalhadas durante 3600 segundos em um escoamento com elevado número de Reynolds. Com o intuito de avaliar a degradação e/ou desagregação do polímero provocada pelo teste, foram realizadas *flow curves* antes e após o pré-cisalhamento. A Figura 10 apresenta as curvas de viscosidade obtidas, em que os símbolos azuis, os símbolos vermelhos e os símbolos verdes vazios são os dados das soluções novas de XG, PAM e PEO, respectivamente. Enquanto os símbolos preenchidos são os dados das soluções pré-cisalhadas.

Para as soluções menos concentradas de XG, PAM e PEO ($c = 50$ ppm), mostradas na Figura 10 (A), não há muita diferença entre as *flow curves* das soluções virgens (soluções novas) e das soluções pré-cisalhadas. O que é razoável, tendo em vista que a viscosidade medida das soluções virgens é muito próxima da viscosidade da água (solvente), em torno de 10^{-3} Pa.s. Desse modo, para essa concentração diluída de 50 ppm, não é possível verificar a degradação do polímero por meio da medição das curvas de viscosidade com o reômetro.

Observando as curvas de viscosidade das soluções mais concentradas ($c = 150$ ppm) dos polímeros avaliados, apresentadas na Figura 10 (B), verifica-se que o efeito da degradação mecânica do polímero é mais perceptível. Entretanto, ainda assim, para o caso das soluções virgem e pré-cisalhada de PAM (símbolos vermelhos), a diferença das *flow curves* não é tão nítida. Novamente, a solução virgem possui uma viscosidade próxima da água pura. Neste caso, a degradação mecânica do polímero provavelmente ocorreu, porém, não é possível confirmar isso por meio da comparação das curvas de viscosidade. No caso da XG (símbolos azuis), o comportamento é diferente. Nota-se que a viscosidade da solução virgem é visivelmente maior que a da água, principalmente em baixas taxas de cisalhamento, sendo um fluido *shear-thinning*. No entanto, comparando as *flow curves*, percebe-se que não há mudança de viscosidade após o teste de pré-cisalhamento, sugerindo que o pré-cisalhamento não promoveu a cisão mecânica das moléculas da XG.

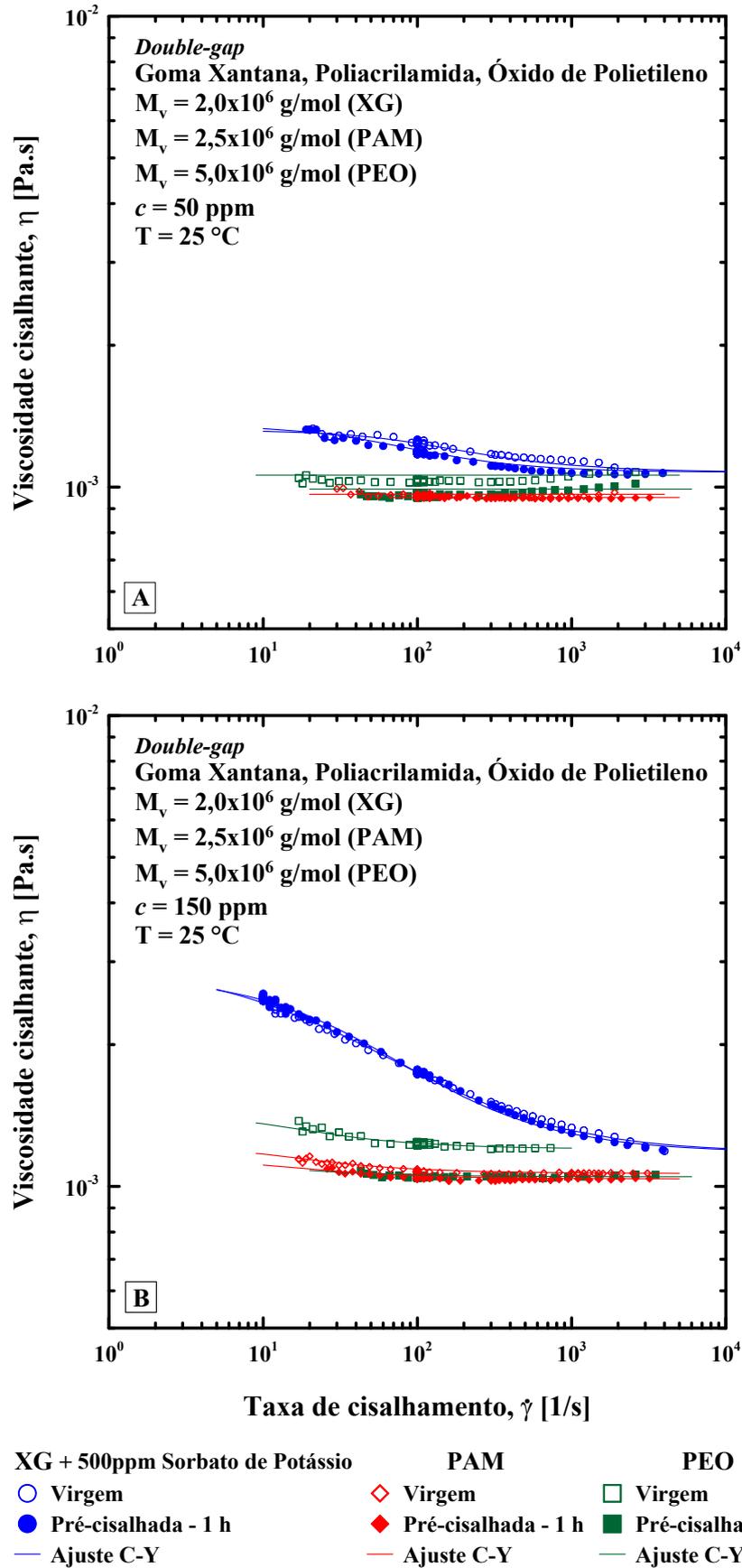


Figura 10 – *Flow curves* das soluções poliméricas virgens (símbolos vazios) e pré-cisalhadas (símbolos preenchidos) de XG (símbolo azul), PAM (símbolo vermelho) e PEO (símbolo verde). Testes realizados a 25 °C. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.

Verifica-se também na Figura 10 (B), que a degradação mecânica do polímero é mais evidente na solução do PEO (símbolos verdes). A diferença entre a *flow curve* da solução virgem e a *flow curve* da solução pré-cisalhada é clara. Percebe-se uma significativa redução de viscosidade após o pré-cisalhamento, resultado da cisão das cadeias poliméricas.

Além das curvas de viscosidade, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ também é utilizada neste trabalho para avaliar o efeito do teste de pré-cisalhamento na degradação mecânica do polímero. Para isso, compara-se a viscosidade intrínseca das soluções virgens e pré-cisalhadas. Conforme descrito na Seção 2.3.2, conhecendo a viscosidade reduzida (η_{red}) em função da concentração, é possível estimar $[\eta]$ por extrapolação da curva de ajuste quando a concentração tende a zero.

A Figura 11 apresenta os valores obtidos da viscosidade reduzida em função da concentração das soluções poliméricas virgens (símbolos vazios) e pré-cisalhadas (símbolos preenchidos) de XG (símbolos azuis), PAM (símbolos vermelhos) e PEO (símbolos verdes). No caso das soluções virgens, a viscosidade intrínseca foi determinada apenas uma vez, fazendo as medições no viscosímetro capilar utilizando as amostras que foram diluídas a partir da solução polimérica preparada de $c = 150$ ppm.

Analisando os resultados obtidos para a Goma Xantana apresentados na Figura 11, verifica-se que, independente da concentração (50 ppm e 150 ppm), a solução pré-cisalhada apresenta uma viscosidade intrínseca $[\eta] \approx 20,8$ dl/g, que é um valor muito próximo da $[\eta]$ estimada para a solução virgem ($[\eta] \approx 20,87$ dl/g). Esses dados corroboram com a análise das curvas de viscosidade realizada anteriormente, na qual observou-se que o teste de pré-cisalhamento não provocou a degradação da XG por cisão das cadeias moleculares. As moléculas desse polímero se comportam como uma molécula rígida.

Ao avaliar os resultados da Poliacrilamida apresentados na Figura 11, observa-se que o pré-cisalhamento reduziu levemente a viscosidade intrínseca da solução mais concentrada ($c = 150$ ppm). Os valores medidos foram $[\eta] = 6,85$ dl/g para a solução virgem (símbolos vermelhos vazios) e $[\eta] = 6,16$ dl/g para a solução pré-cisalhada (símbolos vermelhos preenchidos), o que corresponde a uma redução de aproximadamente 10%. Entretanto, no caso da solução de menor concentração ($c = 50$ ppm), a redução da viscosidade intrínseca devido ao pré-cisalhamento foi mais significativa. O valor estimado foi de $[\eta] = 4,81$ dl/g para a solução pré-cisalhada (símbolos vermelhos preenchidos). O que representa uma redução de cerca de 30% em relação a solução nova ($[\eta] = 6,85$ dl/g). Estes resultados da $[\eta]$ mostram evidências que a cisão mecânica do polímero pelo teste de pré-cisalhamento de fato ocorreu, confirmando as suposições apresentadas anteriormente na análise das curvas de viscosidade.

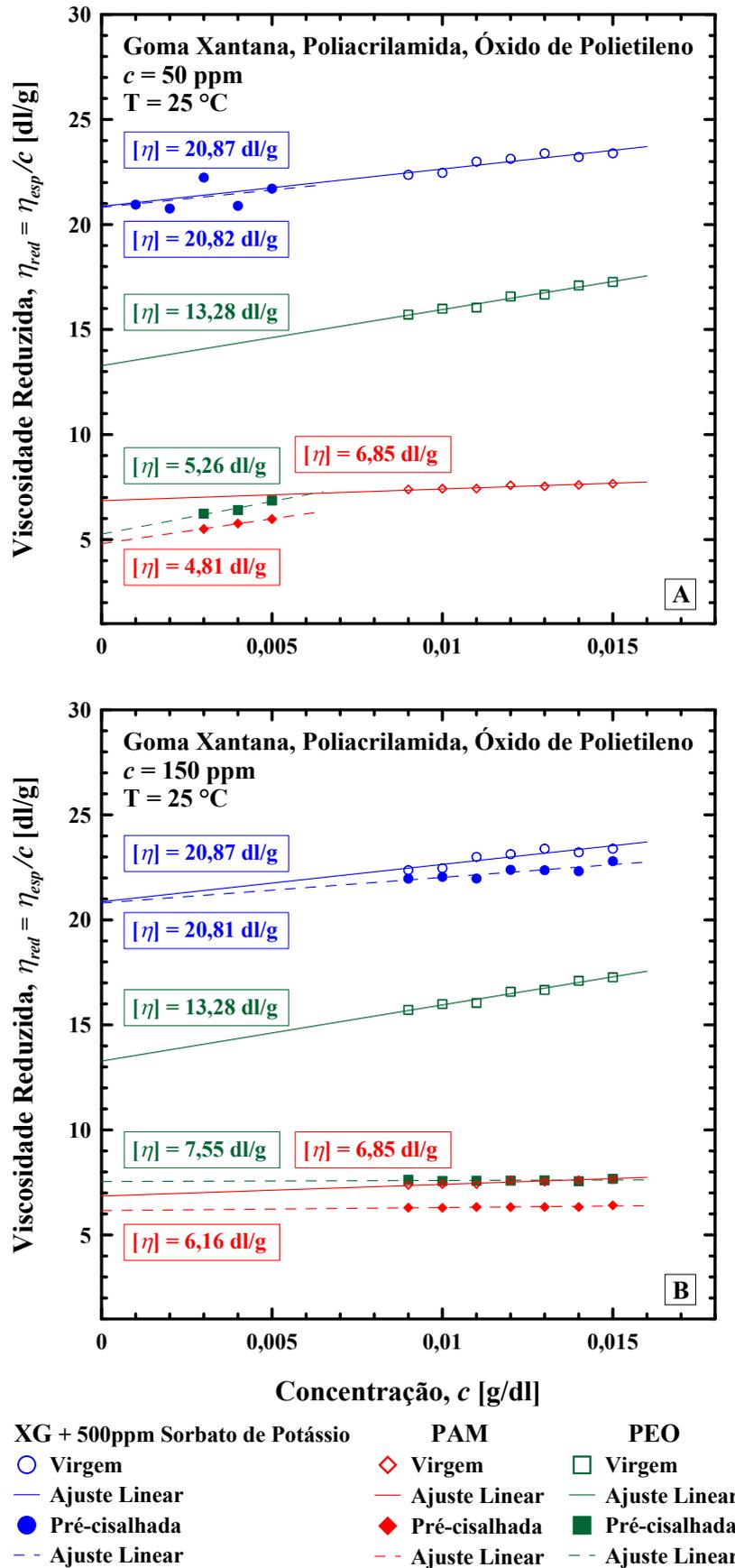


Figura 11 – Viscosidade reduzida das soluções poliméricas virgens (símbolos vazios) e pré-cisalhadas (símbolos preenchidos) de XG (símbolo azul), PAM (símbolo vermelho) e PEO (símbolo verde). Testes realizados a 25 °C. (A) $c = 50 \text{ ppm}$. (B) $c = 150 \text{ ppm}$.

Com relação aos resultados obtidos da viscosidade intrínseca do PEO, mostrados também na Figura 11, percebe-se nitidamente que o pré-cisalhamento reduziu significativamente $[\eta]$ nas duas concentrações avaliadas. No caso da maior concentração, $c = 150$ ppm, a viscosidade intrínseca estimada para a solução virgem (símbolos verdes vazios) foi de $[\eta] = 13,28$ dl/g e caiu para $[\eta] = 7,55$ dl/g para a solução pré-cisalhada (símbolos verdes preenchidos), Figura 11 (B), uma redução de 43%. Já no caso da solução pré-cisalhada de 50 ppm, Figura 11 (A), a viscosidade intrínseca foi $[\eta] = 5,26$ dl/g, o que corresponde uma diminuição de aproximadamente 60%. Desse modo, evidencia-se uma significativa degradação mecânica sofrida pelo polímero. Esses dados da viscosidade intrínseca do PEO corroboram com os resultados obtidos das curvas de viscosidade da Figura 10.

Nota-se ainda que, assim como no caso do PAM, a solução do PEO de menor concentração (50 ppm) é menos resistente à cisão polimérica do que a de maior concentração (150 ppm). Uma vez que, como demonstrado por alguns autores (PATERSON; ABERNATHY, 1970; SOARES et al., 2015), quanto maior a concentração, maior é a resistência à degradação mecânica do polímero.

3.2 Análise da regeneração da eficiência da redução de arrasto

Conforme mencionado em seções anteriores, objetiva-se neste trabalho avaliar a desagregação e a capacidade de regeneração da redução de arrasto dos polímeros PEO, PAM e XG. Para avaliar a regeneração, primeiramente é realizado um pré-cisalhamento das soluções poliméricas. Em seguida, testes de DR são realizados no reômetro em diferentes dias após o pré-cisalhamento. Compara-se os dados obtidos da solução pré-cisalhada com os dados da solução virgem. Os resultados foram divididos em 3 seções distintas: na Seção 3.2.1 são apresentados os resultados do PEO; na Seção 3.2.2 apresenta-se os resultados do PAM, e, por fim, são apresentados na Seção 3.2.3 os resultados da XG.

3.2.1 Regeneração da eficiência de DR das soluções de Óxido de Polietileno

Os resultados dos testes de redução de arrasto feitos no reômetro com as soluções de Óxido de Polietileno, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, são apresentados na Figura 12 (A), para a concentração de 50 ppm, e na Figura 12 (B) para 150 ppm.

Com relação aos resultados de DR das soluções virgens de PEO (símbolos pretos), verifica-se que para as duas concentrações avaliadas, o DR máximo (DR_{max}) obtido foi de cerca de 0,25. Este valor é muito próximo ao MDR do escoamento de soluções poliméricas diluídas na geometria de cilindros concêntricos Taylor-Couette para $Re = 15000$ (BARBOSA et al., 2022). Nota-se também que as soluções de 50 ppm e 150 ppm apresentam um tempo necessário para atingir o DR_{max} de aproximadamente 100 s e 500 s, respectivamente. Esse período de tempo até atingir DR_{max} é denominado de tempo de desenvolvimento (t_d) (PEREIRA; SOARES, 2012).

O comportamento de DR em função do tempo está relacionado com o processo de estiramento das macromoléculas. Três entidades são essenciais para o comportamento transiente da redução de arrasto em soluções diluídas: o escoamento médio cisalhante, as estruturas turbulentas e os polímeros (DIMITROPOULOS et al., 2006; PEREIRA et al., 2017). De acordo com Dimitropoulos et al. (2005), as estruturas turbulentas demandam determinado tempo para se rearranjarem após o estiramento abrupto das macromoléculas do polímero no início do escoamento. Winkel et al. (2009) mostram que o tempo de estiramento de cada molécula é proporcional ao tempo de relaxação do polímero, t_z , da ordem de 10^{-3} s, conforme o modelo de Zimm (1956). Entretanto, é observado na Figura 12 que o tempo de desenvolvimento t_d é significativamente superior ao tempo t_z . Pressupõe-se então, que DR_{max} não é atingido instantaneamente nas soluções virgens de PEO devido ao tempo necessário para o desenvolvimento das estruturas turbulentas do escoamento. Acreditamos ainda que a conformação do polímero antes do início do experimento seja o principal motivo para o elevado t_d , conforme discutido em Andrade, Pereira e Soares (2015). Além disso, o maior tempo de desenvolvimento observado na solução mais concentrada de PEO possivelmente deve-se à maior quantidade de macromoléculas disponíveis na solução. Assim, as estruturas turbulentas demandam mais tempo para se rearranjarem.

As Figuras 12 (A) e 12 (B) também apresentam os resultados dos experimentos de DR realizados com as soluções pré-cisalhadas ao longo dos dias. O intuito é avaliar a capacidade de regeneração de DR do polímero. Os testes foram realizados 30 minutos, 1, 7, 14, 21, 28 e 35 dias após o pré-cisalhamento da amostra. Observando as figuras, nota-se que o tempo de desenvolvimento (t_d) não é tão evidente nas soluções pré-cisalhadas. Logo no início do experimento já é observado DR_{max} . Presume-se então, que o teste de pré-cisalhamento provocou o estiramento parcial ou total das macromoléculas principais do polímero. Portanto, t_d é muito rápido.

Verifica-se também na Figura 12, que para as duas concentrações avaliadas, o resultado obtido no teste de DR para um dia após o pré-cisalhamento (losangos vermelhos), foi muito próximo do DR do teste após 30 minutos (triângulos azuis), sendo cerca de 0,03 para 50 ppm e 0,05 para 150 ppm. A regeneração de DR só mostra-se evidente sete dias após o pré-cisalhamento (quadrados verdes), em que o DR foi praticamente constante por todo o tempo de experimento, sendo aproximadamente 0,14 para a concentração de 150 ppm e 0,10 para 50 ppm.

Para a concentração de 50 ppm, Figura 12 (A), a regeneração máxima de DR ocorreu 14 dias após o pré-cisalhamento (estrelas rosas), quando o DR obtido foi de aproximadamente 0,12. Cerca de quatro vezes o valor de DR logo após o pré-cisalhamento ($DR_{dia=14} \approx 4DR_{dia=0}$). Observa-se ainda, que após 21 dias, o DR reduziu para 0,08 e foi obtido praticamente esse mesmo valor após 28 e 35 dias. Essa queda observada possivelmente foi devido à biodegradação do polímero.

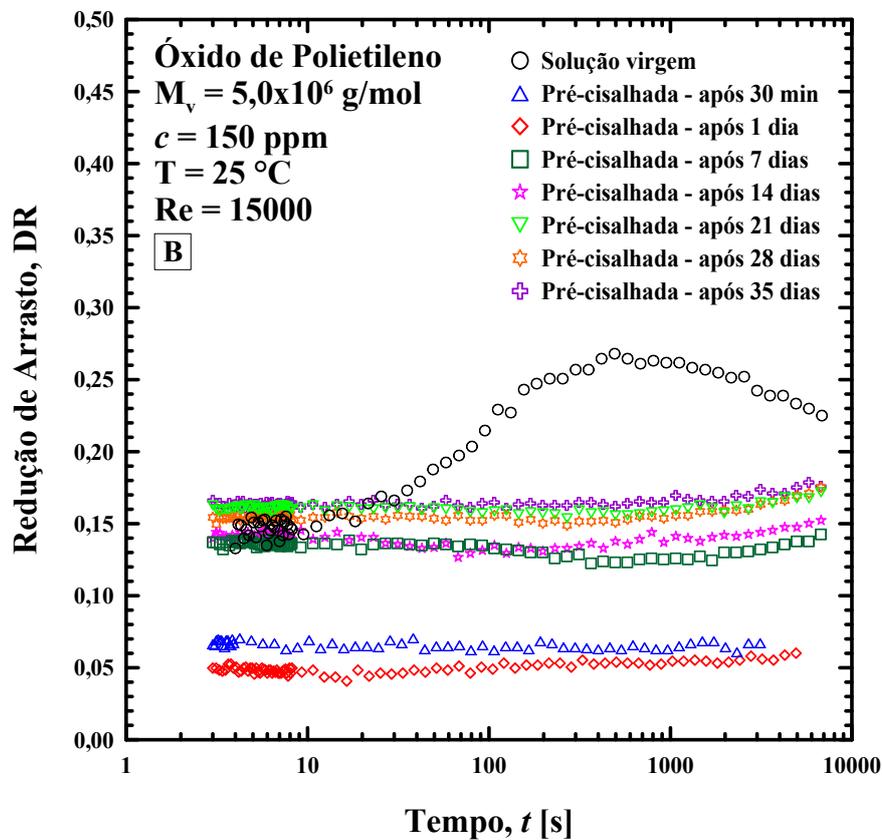
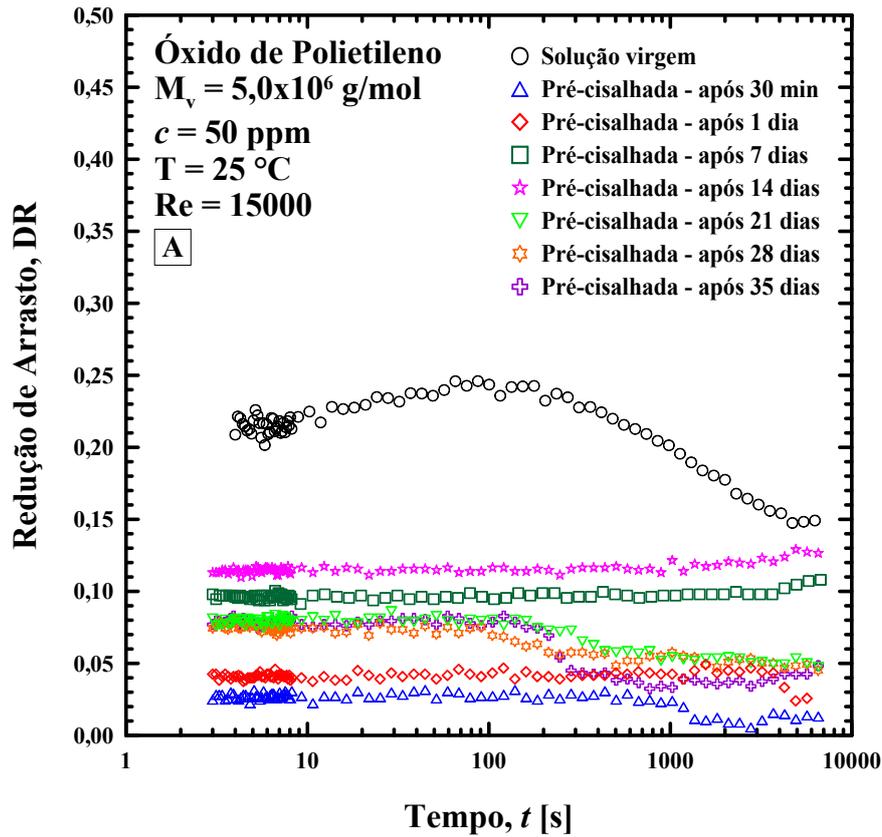


Figura 12 – Redução de arrasto em função do tempo para as soluções virgem e pré-cisalhada de PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol. Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.

Com relação a concentração de 150 ppm, Figura 12 (B), a regeneração máxima de DR ocorreu após 21 dias (triângulos verdes). O DR obtido foi de aproximadamente 0,16. Em torno de duas vezes e meia o valor de DR logo após o pré-cisalhamento ($DR_{dia=21} \approx 2,5DR_{dia=0}$). Ademais, verifica-se que nos dias 28 e 35 após o pré-cisalhamento, o DR observado foi praticamente o mesmo do dia 21.

Independente da concentração, não foi recuperado a máxima redução de arrasto (DR_{max}) da solução virgem (solução nova, não cisalhada), como era previsto, já que o teste de pré-cisalhamento provocou a degradação mecânica do PEO, conforme mostrado na Seção 3.1.

De uma forma geral, a regeneração máxima alcançada foi em torno de 64% para a concentração de 150 ppm ($DR_{max} \approx 0,25$ na solução virgem e $DR_{dia=21} \approx 0,16$ na solução pré-cisalhada) e 48% para a concentração de 50 ppm ($DR_{max} \approx 0,25$ na solução virgem e $DR_{dia=14} \approx 0,12$ na solução pré-cisalhada). A regeneração foi maior na solução mais concentrada de 150 ppm pois a mesma foi menos degradada pelo pré-cisalhamento. Portanto, a perda definitiva de eficiência de DR, que pode ser atribuída exclusivamente à degradação mecânica do polímero, foi de cerca de 36% para a solução com 150 ppm e 52% para a solução com 50 ppm.

É interessante também avaliar a importância relativa da desagregação na perda total de eficiência de DR observada nos experimentos. Podemos considerar que a diferença entre a perda de eficiência DR verificada nas soluções imediatamente após o pré-cisalhamento (que inclui o efeito da degradação mecânica e da desagregação) e a perda definitiva de eficiência de DR devido à degradação mecânica corresponde à perda provocada exclusivamente pela desagregação.

A perda total de eficiência de DR para as soluções imediatamente após o pré-cisalhamento (triângulos azuis na Figura 12), foi de aproximadamente 74% para a concentração de 150 ppm e 90% para 50 ppm. Então, a perda exclusivamente relacionada à desagregação foi de 38% para 150 ppm e 38% para 50 ppm. Em vista disso, os experimentos realizados neste trabalho com o PEO mostram evidências que a degradação mecânica e a desagregação apresentam a mesma importância na perda de eficiência de redução de arrasto.

3.2.2 Regeneração da eficiência de DR das soluções de Poliacrilamida

Os resultados dos testes de redução de arrasto feitos no reômetro com as soluções de Poliacrilamida, $M_v = 2,5 \times 10^6$ g/mol, são apresentados na Figura 13 (A), para a concentração de 50 ppm, e na Figura 13 (B) para 150 ppm. Observando os resultados de DR das soluções virgens de PAM (símbolos pretos), nota-se que o DR_{max} obtido para a concentração de 50 ppm foi de cerca de 0,20 e para a concentração de 150 ppm foi de 0,25. Assim como observado com o PEO, o valor do DR_{max} para a solução mais concentrada é muito próximo ao MDR do escoamento de soluções poliméricas diluídas na geometria Taylor-Couette para $Re = 15000$, obtido por Barbosa et al. (2022). Nota-se também que DR_{max} aumenta com a concentração, assim como relatado por Pereira, Andrade e Soares (2013). Provavelmente, o aumento da concentração provoque maior alteração no escoamento devido a supressão de uma quantidade maior de vórtices.

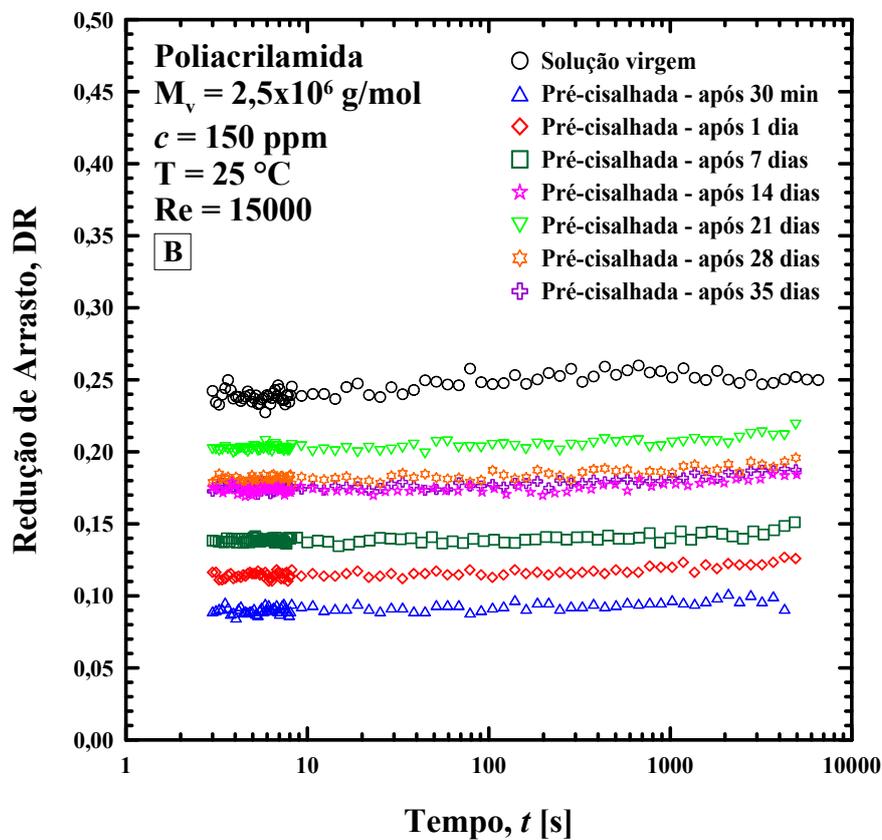
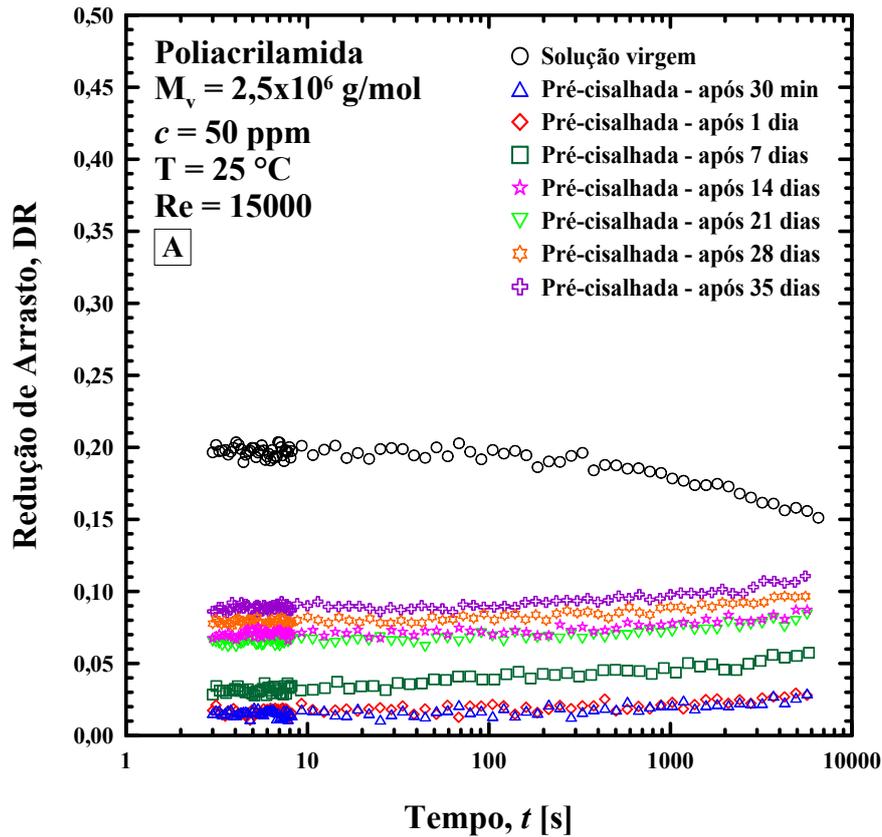


Figura 13 – Redução de arrasto em função do tempo para solução virgem e pré-cisalhada de PAM com $M_v = 2,5 \times 10^6$ g/mol. Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.

Com relação ao tempo de desenvolvimento (t_d) das soluções virgens de PAM, é possível observar na Figura 13 que para as duas concentrações avaliadas, t_d é muito rápido, menos de 3 s. Acreditamos que este comportamento é devido a conformação do polímero na solução em repouso antes do início do teste. Pereira, Andrade e Soares (2013) argumentam que as moléculas de PAM não estão tão enoveladas como as moléculas de PEO logo no início do experimento. Consequentemente, demandam menos tempo para interagirem com as estruturas turbulentas do escoamento. Então, t_d tende a ser menor.

As Figuras 13 (A) e 13 (B) apresentam ainda os resultados dos testes de redução de arrasto realizados com as soluções pré-cisalhadas para verificar a capacidade de regeneração de DR do polímero. Os testes foram realizados 30 minutos, 1, 7, 14, 21, 28 e 35 dias após o pré-cisalhamento da amostra.

Verifica-se na Figura 13 (A), que para a concentração de 50 ppm, o resultado obtido para um dia após o pré-cisalhamento (losangos vermelhos) foi praticamente o mesmo do DR do teste após 30 minutos (triângulos azuis). Observa-se também que após 14 e 21 dias, o DR obtido não se alterou, sendo cerca de 0,07. Entretanto, após 28 dias houve um pequeno aumento de DR em relação à 21 dias. A regeneração máxima de DR ocorreu 35 dias após o pré-cisalhamento (cruzes roxas), em que o DR obtido foi de aproximadamente 0,09.

Para a concentração de 150 ppm, Figura 13 (B), a regeneração de DR já mostra-se evidente um dia após o pré-cisalhamento (losangos vermelhos), em que o DR foi de aproximadamente 0,12. A recuperação máxima de DR ocorreu no dia 21 após o pré-cisalhamento (triângulos verdes), em que o DR foi de cerca de 0,20. Nota-se também que o valor de DR reduziu ligeiramente para 0,18 no dia 28 e permaneceu nesse mesmo nível nos dias 28 e 35. Esta perda de eficiência provavelmente foi devido à biodegradação do polímero.

A regeneração máxima de DR foi aproximadamente 80% para a solução mais concentrada ($DR_{max} \approx 0,25$ na solução virgem de 150 ppm e $DR_{dia=21} \approx 0,20$ na solução pré-cisalhada) e cerca de 45% para a menos concentrada ($DR_{max} \approx 0,20$ na solução virgem de 50 ppm e $DR_{dia=35} \approx 0,09$ na solução pré-cisalhada). Assim como ocorreu para o PEO, a regeneração da solução pré-cisalhada de PAM não foi total devido à degradação mecânica causada pelo pré-cisalhamento. Desse modo, a perda definitiva de eficiência de DR, provocada exclusivamente pela degradação mecânica do polímero, foi de cerca de 20% para 150 ppm e cerca de 55% para 50 ppm. Novamente, a perda definitiva de DR foi mais evidente na solução de 50 ppm por ser menos resistente à degradação.

A perda total de eficiência de DR para as soluções imediatamente após o pré-cisalhamento (triângulos azuis na Figura 13), que inclui o efeito da degradação mecânica e da desagregação, foi de aproximadamente 64% para a concentração de 150 ppm e 90% para 50 ppm. Assim, a perda exclusivamente relacionada à desagregação foi de cerca de 44% para 150 ppm e 35% para 50 ppm. Portanto, em soluções de PAM, assim como nas soluções de PEO, a desagregação possui importância relevante na perda total de eficiência de redução de arrasto. Ademais, em

particular para a concentração de 150 ppm, a função desempenhada pela desagregação foi aproximadamente três vezes mais significativa do que aquela relacionada exclusivamente à degradação mecânica.

3.2.3 Regeneração da eficiência de DR das soluções de Goma Xantana

Os resultados dos testes de redução de arrasto feitos no reômetro com as soluções de Goma Xantana, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, são apresentados na Figura 14 (A), para a concentração de 50 ppm, e na Figura 14 (B) para 150 ppm.

Com relação aos resultados de DR das soluções virgens de XG (símbolos pretos), verifica-se que o DR_{max} obtido para a concentração de 50 ppm foi de cerca de 0,17 e para a concentração de 150 ppm foi em torno de 0,25. Assim como observado para os polímeros flexíveis PEO e PAM, o DR_{max} para a solução mais concentrada é muito próximo ao MDR do escoamento de soluções poliméricas diluídas na geometria Taylor-Couette para $Re = 15000$, obtido por Barbosa et al. (2022).

Observando a Figura 14, nota-se também que independente da concentração, DR_{max} é atingido quase instantaneamente para as soluções de XG. Conforme mencionando anteriormente, acreditamos que este comportamento é devido a conformação do polímero na solução antes do teste. Então, t_d é muito rápido em soluções com polímeros rígidos, como a XG, porque os polímeros rígidos estão esticados em uma solução em repouso. Em contrapartida, os polímeros flexíveis, como o PEO e PAM, permanecem enovelados em uma solução em repouso. Eles necessitam ser esticados, pelo menos parcialmente, antes de começar a interagir com as estruturas turbulentas e reduzir o arrasto, o que demanda tempo (PEREIRA; ANDRADE; SOARES, 2013).

É mostrado ainda na Figura 14 os resultados dos testes de DR realizados com as soluções pré-cisalhadas para verificar a capacidade de regeneração de DR do polímero rígido XG. Os testes foram realizados 30 minutos, 7, 14, 21, 28 e 35 dias após o pré-cisalhamento da solução.

Avaliando inicialmente os resultados de DR em função do tempo de teste apresentados na Figura 14, nota-se um comportamento peculiar do DR para algumas soluções pré-cisalhadas, especialmente para 30 minutos e 7 dias após o pré-cisalhamento (triângulos azuis e quadrados verdes, respectivamente). Observa-se, qualitativamente, que o DR é constante por um certo período, mas logo em seguida cai de forma rápida. Em alguns casos, o DR começa a aumentar novamente. Supomos que a conformação das macromoléculas nestas soluções não é estável, então, a agregação e a desagregação podem ocorrer simultaneamente. Além disso, nota-se que tal comportamento não ocorre para as soluções com mais de 7 dias após o pré-cisalhamento. Possivelmente, essas soluções com mais tempo de repouso após são mais estáveis. Entretanto, mais testes devem ser realizados para investigar melhor estas hipóteses.

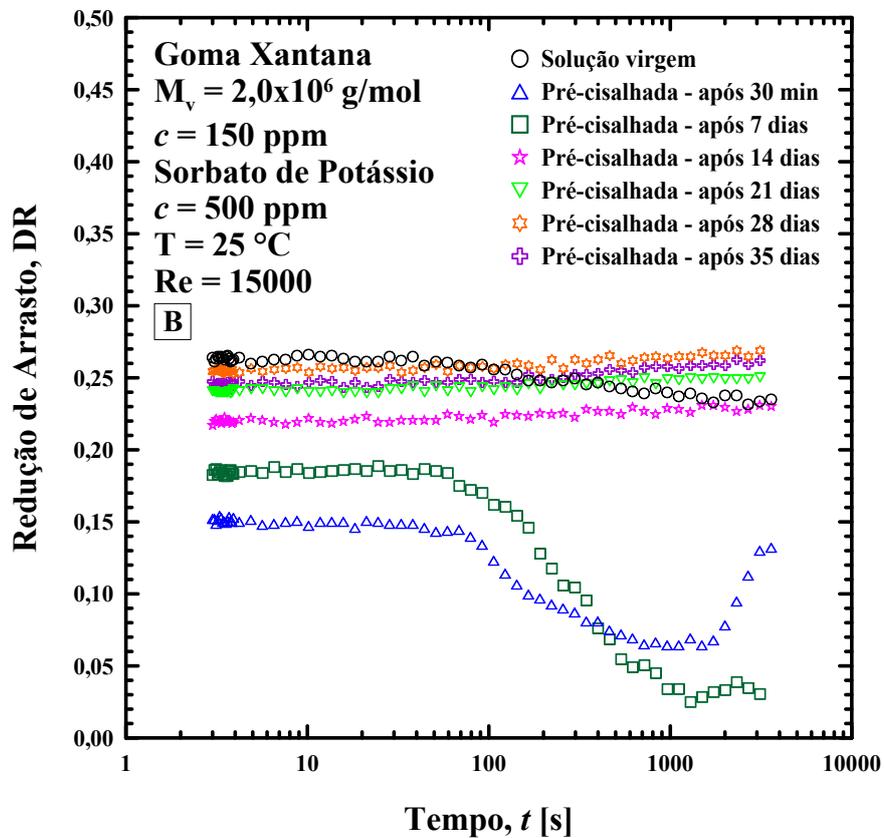
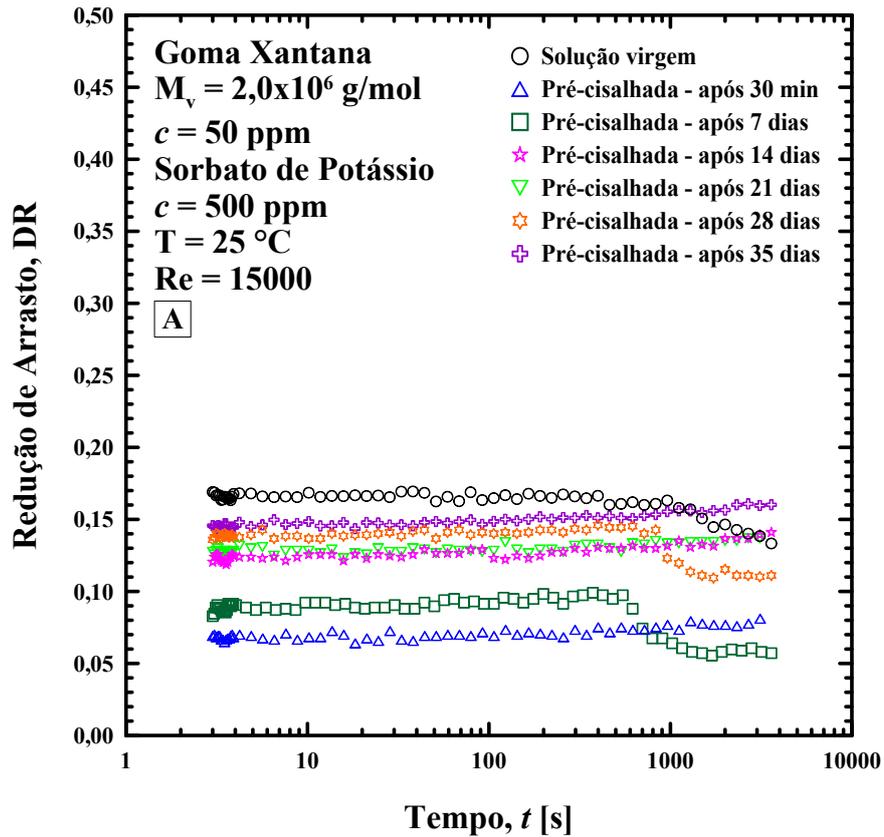


Figura 14 – Redução de arrasto em função do tempo para solução virgem e pré-cisalhada de XG com $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol. Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.

Para o caso da solução pré-cisalhada de 50 ppm, Figura 14 (A), o resultado de DR obtido após 30 minutos (triângulos azuis) foi de cerca de 0,07. Uma perda total de eficiência de DR de aproximadamente 59% em comparação com a solução virgem ($DR_{max} \approx 0,17$). A regeneração máxima de DR ocorreu 35 dias após o pré-cisalhamento (cruzes roxas), em que o DR obtido foi praticamente o mesmo da solução virgem.

Para a concentração de 150 ppm, Figura 14 (B), o resultado de DR obtido após 30 minutos (triângulos azuis) foi de 0,15. Uma perda total de eficiência de DR de cerca de 40%. A regeneração máxima de DR ocorreu 28 dias após o pré-cisalhamento (estrelas laranjas), em que, assim como na concentração de 50 ppm, o DR foi praticamente o mesmo da solução virgem.

Em vista disso, independente da concentração, acreditamos que a perda de eficiência de DR observada nas soluções pré-cisalhadas foi exclusivamente devido à desagregação. Além disso, a recuperação de DR foi quase total porque o pré-cisalhamento não provocou a degradação mecânica do polímero, conforme discutido na Seção 3.1. Estas observações corroboram com a hipótese de que a XG se comporta como um polímero rígido em escoamentos turbulentos, apresentando um comportamento do Tipo B.

3.2.4 Efeito da regeneração da eficiência de DR na Máxima Redução de Arrasto

A partir dos dados expostos nas Figuras 12, 13 e 14, apresenta-se na Figura 15 os resultados de DR_{max} em função dos diferentes dias de teste após o pré-cisalhamento das soluções de PEO (símbolo verde), PAM (símbolo vermelho) e XG (símbolo azul). Visando uma melhor visualização da capacidade de regeneração da eficiência de DR dos polímeros avaliados.

Observando a Figura 15, para os três polímeros, percebe-se que o DR_{max} possui um gradativo aumento ao longo dos dias de repouso da amostra pré-cisalhada, até atingir um valor assintótico. Acreditamos que as moléculas se reagregam ao longo dos dias. Então, pode-se associar esse comportamento crescente de DR_{max} com a recuperação de agregados na solução ao longo dos dias, já que, conforme mostrado por Wyatt, Gunther e Liberatore (2011), a presença de agregados na solução aumenta a eficiência em reduzir o arrasto, pois duas moléculas agregadas atuam como uma única com um comprimento maior.

Nota-se também que, independente da concentração, a regeneração de DR para a XG foi quase total, porque o teste de pré-cisalhamento não provocou a cisão mecânica das moléculas do polímero. A perda de eficiência de DR desse polímero está totalmente relacionada com a desagregação, como mostrado na Seção 3.1. Assim, o DR_{max} observado para a amostra pré-cisalhada possui um valor assintótico muito próximo do DR_{max} da solução virgem (linha cheia azul), como mostrado na Figura 15. No caso dos polímeros flexíveis PEO e PAM, a regeneração de DR foi parcial, já que pré-cisalhamento degradou mecanicamente o polímero.

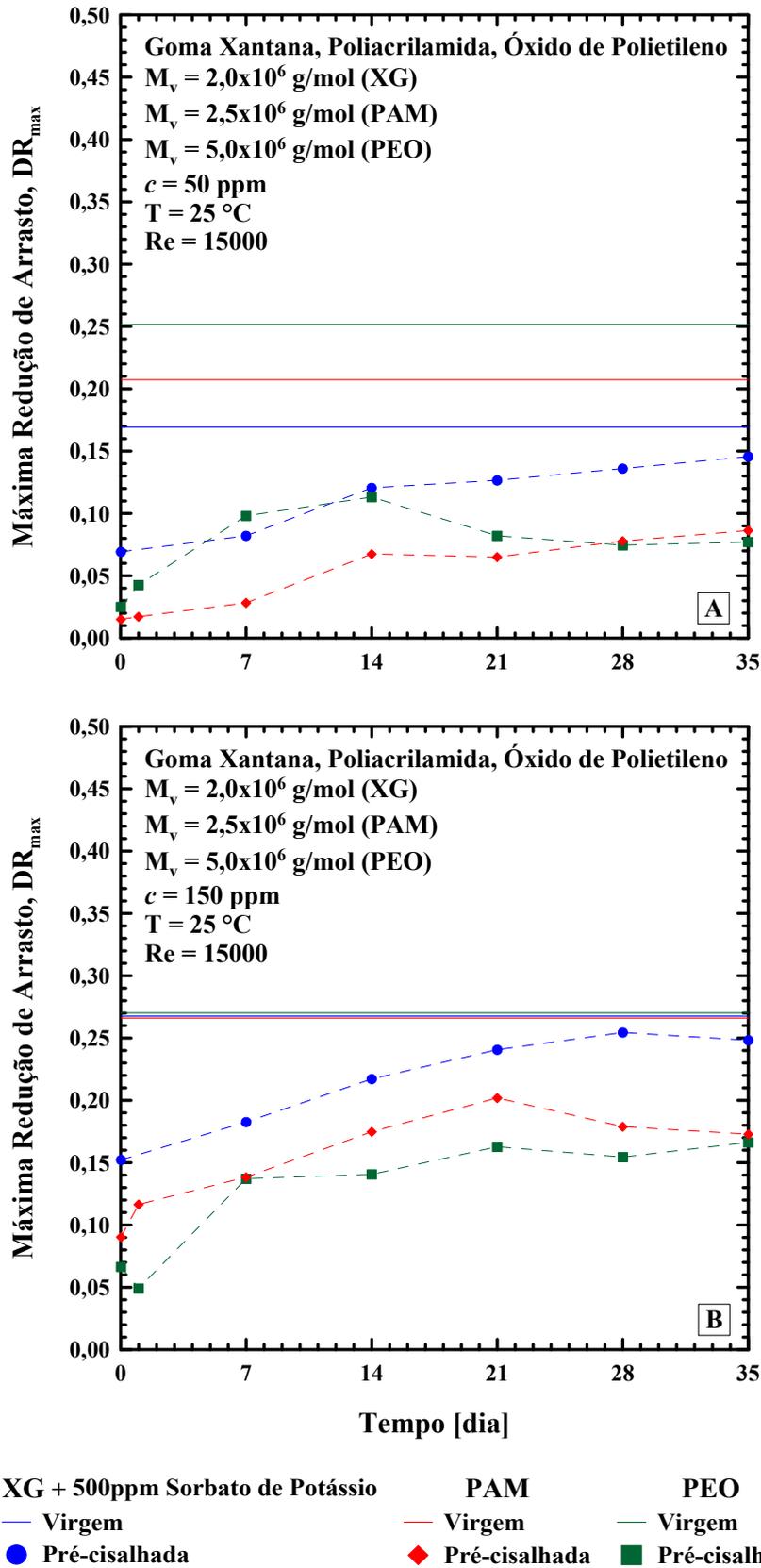


Figura 15 – Máxima redução de arrasto em função do tempo de repouso da solução pré-cisalhada de XG (símbolo azul), PAM (símbolo vermelho) e PEO (símbolo verde). Testes realizados a 25 °C e número de Reynolds fixo de $Re = 15000$. (A) $c = 50$ ppm. (B) $c = 150$ ppm.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho apresenta uma análise experimental da possibilidade de regeneração da redução de arrasto em escoamentos turbulentos e a investigação da função desempenhada pela desagregação na perda de eficiência de redução de arrasto de polímeros. Para isso, é utilizada uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos do tipo Taylor-Couette em um reômetro comercial para realizar experimentos de redução de arrasto. Os experimentos foram conduzidos utilizando soluções aquosas de Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). Avalia-se duas concentrações: 50 ppm e 150 ppm. Os resultados são divididos em duas seções. Na primeira seção, são apresentados os resultados do teste de pré-cisalhamento das soluções poliméricas. Na seção seguinte, apresenta-se os resultados da regeneração da redução de arrasto dos polímeros PEO, PAM e XG ao longo dos dias e a análise da desagregação.

Os resultados apresentados da Goma Xantana mostraram que não houve alteração das *flow curves* e nem das viscosidades intrínsecas após o teste de pré-cisalhamento, sugerindo que o teste realizado não promoveu a degradação mecânica da XG. Por outro lado, com relação aos polímeros flexíveis, especialmente para o Óxido de Polietileno, é evidente a redução da viscosidade cisalhante e da viscosidade intrínseca após o pré-cisalhamento, indicando que a cisão mecânica foi relevante para o PEO. Já para a Poliacrilamida, por possuir uma viscosidade cisalhante muito próxima da água nas concentrações avaliadas, as curvas de viscosidade não apresentaram diferenças significativas. Entretanto, avaliando as viscosidades intrínsecas, percebe-se que houve uma redução após o pré-cisalhamento, mostrando que também ocorreu a degradação mecânica do polímero.

Os resultados mostraram que a desagregação desempenha uma função significativa e crucial para a perda de eficiência de redução de arrasto. Após o pré-cisalhamento, as moléculas desagregam devido às tensões do escoamento turbulento, mas tal desagregação é reversível. Ao manter a solução polimérica pré-cisalhada em repouso por certo período, as moléculas do polímero reagregam-se ao longo do tempo, recuperando alguns agregados na solução e aumentando a eficiência de DR.

Por fim, verifica-se que a eficiência de DR é parcialmente recuperada nos polímeros flexíveis (PEO e PAM), já que a degradação mecânica também foi relevante nestes casos, e totalmente recuperada no polímero rígido estudado (XG). Assim, para a Goma Xantana, a perda de eficiência de DR observada foi exclusivamente relacionada à desagregação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, R. M.; PEREIRA, A. S.; SOARES, E. J. Drag increase at the very start of drag reducing flows in a rotating cylindrical double gap device. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 212, p. 73–79, 2014.
- ANDRADE, R. M.; PEREIRA, A. S.; SOARES, E. J. Drag reduction in synthetic seawater by flexible and rigid polymer addition into a rotating cylindrical double gap device. *Journal of Fluids Engineering*, ASME International, v. 138, n. 2, 2015.
- BARBOSA, K. C. et al. Polymer drag reduction below and above the overlap concentration. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, p. 104942, 2022.
- BESSA, K. et al. Drag reduction by polyethylene glycol in the tail arterial bed of normotensive and hypertensive rats. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, FapUNIFESP (SciELO), v. 44, n. 8, p. 767–777, 2011.
- BIZOTTO, V. C.; SABADINI, E. Poly(ethylene oxide) × polyacrylamide. which one is more efficient to promote drag reduction in aqueous solution and less degradable? *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, v. 110, n. 3, p. 1844–1850, 2008.
- BROSTOW, W. Drag reduction in flow: Review of applications, mechanism and prediction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Elsevier BV, v. 14, n. 4, p. 409–416, 2008.
- BURGER, E. D.; CHORN, L. G.; PERKINS, T. K. Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing prudhoe bay crude oil. *Journal of Rheology*, Society of Rheology, v. 24, n. 5, p. 603–626, 1980.
- CHEN, X. et al. A new hydrodynamic approach by infusion of drag-reducing polymers to improve left ventricular function in rats with myocardial infarction. *International Journal of Cardiology*, Elsevier BV, v. 147, n. 1, p. 112–117, 2011.
- CHOI, H. J. et al. An exponential decay function for polymer degradation in turbulent drag reduction. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier BV, v. 69, n. 3, p. 341–346, 2000.
- COELHO, E. C. et al. Okra as a drag reducer for high reynolds numbers water flows. *Rheologica Acta*, Springer Science and Business Media LLC, v. 55, n. 11-12, p. 983–991, 2016.
- COSTALONGA, M. L.; LOUREIRO, B. V.; SOARES, E. J. Drag reducing flows by polymer solutions in annular spaces. *Journal of Fluids Engineering*, ASME International, v. 140, n. 5, 2017.
- DIMITROPOULOS, C. D. et al. Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 17, n. 1, p. 011705, 2005.
- DIMITROPOULOS, C. D. et al. Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow of inhomogeneous polymer solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 566, p. 153, 2006.
- DUBIEF, Y. et al. On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 514, p. 271–280, 2004.

- DUNLOP, E. H.; COX, L. Influence of molecular aggregates on drag reduction. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 20, n. 10, p. S203, 1977.
- ELBING, B. R. et al. Flow-induced degradation of drag-reducing polymer solutions within a high-reynolds-number turbulent boundary layer. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 670, p. 337–364, 2011.
- ELBING, B. R. et al. Degradation of homogeneous polymer solutions in high shear turbulent pipe flow. *Experiments in Fluids*, Springer Science and Business Media LLC, v. 47, n. 6, p. 1033–1044, 2009.
- FABULA, A. G. Fire-fighting benefits of polymeric friction reduction. *Journal of Basic Engineering*, ASME International, v. 93, n. 3, p. 453–455, 1971.
- FIGUEREDO, R.; SABADINI, E. Firefighting foam stability: the effect of the drag reducer poly(ethylene) oxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier BV, v. 215, n. 1-3, p. 77–86, 2003.
- FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1971.
- FORREST, F.; GRIERSON, G. A. Friction losses in cast iron pipe carrying paper stock. *Paper Trade Journal*, v. 92, n. 22, p. 39–41, 1931.
- GASLJEVIC, K.; AGUILAR, G.; MATTHYS, E. On two distinct types of drag-reducing fluids, diameter scaling, and turbulent profiles. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 96, n. 3, p. 405–425, 2001.
- HAN, W.; DONG, Y.; CHOI, H. Applications of water-soluble polymers in turbulent drag reduction. *Processes*, MDPI AG, v. 5, n. 2, p. 24, 2017.
- HORN, A. F.; MERRILL, E. W. Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 312, n. 5990, p. 140–141, 1984.
- JOSEPH, D. D. *Fluid Dynamics of Viscoelastic Liquids*. [S.l.]: Springer New York, 1990.
- KAMENEVA, M. V. et al. Blood soluble drag-reducing polymers prevent lethality from hemorrhagic shock in acute animal experiments. *Biorheology*, v. 41, p. 53–64, 2004.
- KIM, C. et al. Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow. *Polymer*, Elsevier BV, v. 41, n. 21, p. 7611–7615, 2000.
- KULICKE, W.-M.; CLASEN, C. *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- LARSON, R. Analysis of polymer turbulent drag reduction in flow past a flat plate. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 111, n. 2-3, p. 229–250, 2003.
- LEE, K. et al. Mechanical degradation of polyisobutylene under turbulent flow. *Colloid & Polymer Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 280, n. 8, p. 779–782, 2002.
- LIBERATORE, M. W. et al. Turbulent drag reduction of polyacrylamide solutions: effect of degradation on molecular weight distribution. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 123, n. 2-3, p. 175–183, 2004.

- LUMLEY, J. L. Drag reduction by additives. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Annual Reviews, v. 1, n. 1, p. 367–384, 1969.
- LUMLEY, J. L. Drag reduction in turbulent flow by polymer additives. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, Wiley, v. 7, n. 1, p. 263–290, 1973.
- L'VOV, V. S. et al. Drag reduction by polymers in wall bounded turbulence. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 92, n. 24, 2004.
- MACIAS, C. A. et al. Survival in a rat model of lethal hemorrhagic shock is prolonged following resuscitation with a small volume of a solution containing a drag-reducing polymer derived from aloe vera. *Shock*, Ovid Technologies (Wolters Kluwer Health), v. 22, n. 2, p. 151–156, 2004.
- MARTINS, I.; SOARES, E. J.; SIQUEIRA, R. N. Mechanical scission of a flexible polymer (polyethylene oxide) under highly turbulent flows through abrupt contractions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 301, p. 104740, 2022.
- MOSTARDI, R. A. et al. Suppression of atherosclerosis in rabbits using drag reducing polymers. *Biorheology*, v. 15, n. 10, p. 1–14, 1978.
- MOUSSA, T.; TIU, C. Factors affecting polymer degradation in turbulent pipe flow. *Chemical Engineering Science*, Elsevier BV, v. 49, n. 10, p. 1681–1692, 1994.
- NOVELLI, G. L. et al. A synergistic analysis of drag reduction on binary polymer mixtures containing guar gum. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier BV, v. 137, p. 1121–1129, 2019.
- ODELL, J. A. et al. Degradation of polymer solutions in extensional flows. *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 23, n. 12, p. 3092–3103, 1990.
- PATERSON, R. W.; ABERNATHY, F. H. Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 43, n. 4, p. 689–710, 1970.
- PEREIRA, A. S. *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*. 93 p. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
- PEREIRA, A. S.; ANDRADE, R. M.; SOARES, E. J. Drag reduction induced by flexible and rigid molecules in a turbulent flow into a rotating cylindrical double gap device: Comparison between poly (ethylene oxide), polyacrylamide, and xanthan gum. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 202, p. 72–87, 2013.
- PEREIRA, A. S. et al. Transient aspects of drag reducing plane couette flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 241, p. 60–69, 2017.
- PEREIRA, A. S.; SOARES, E. J. Polymer degradation of dilute solutions in turbulent drag reducing flows in a cylindrical double gap rheometer device. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 179-180, p. 9–22, 2012.
- PHUKAN, S. et al. Application of drag reducing commercial and purified guar gum for reduction of energy requirement of sprinkler irrigation and percolation rate of the soil. *Agricultural Water Management*, Elsevier BV, v. 47, n. 2, p. 101–118, 2001.

- PTASINSKI, P. et al. Experiments in turbulent pipe flow with polymer additives at maximum drag reduction. *Flow, Turbulence and Combustion*, Springer Science and Business Media LLC, v. 66, n. 2, p. 159–182, 2001.
- RYSKIN, G. Turbulent drag reduction by polymers: A quantitative theory. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 59, n. 18, p. 2059–2062, 1987.
- SANDOVAL, G. A. B.; SOARES, E. J. Effect of combined polymers on the loss of efficiency caused by mechanical degradation in drag reducing flows through straight tubes. *Rheologica Acta*, Springer Science and Business Media LLC, v. 55, n. 7, p. 559–569, 2016.
- SANTOS, W. R. dos et al. Drag reduction in turbulent flows by diutan gum: A very stable natural drag reducer. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 276, p. 104223, 2020.
- SAVINS, J. Drag reduction characteristics of solutions of macromolecules in turbulent pipe flow. *Society of Petroleum Engineers Journal*, Society of Petroleum Engineers (SPE), v. 4, n. 03, p. 203–214, 1964.
- SELLIN, R. H. J. et al. The effect of drag reducing additives on fluid flows and their industrial applications part 2: Present applications and future proposals. *Journal of Hydraulic Research*, Informa UK Limited, v. 20, n. 3, p. 235–292, 1982.
- SHETTY, A. M.; SOLOMON, M. J. Aggregation in dilute solutions of high molar mass poly(ethylene) oxide and its effect on polymer turbulent drag reduction. *Polymer*, Elsevier BV, v. 50, n. 1, p. 261–270, 2009.
- SILVA, R. T. et al. Drag reduction by polymers in saline nutrient solutions. *Journal of Fluids Engineering*, ASME International, v. 142, n. 8, 2020.
- SINGH, R. P. et al. The effect of grafted and ungrafted guar gum on turbulent flow of water and on hydraulic conductivity of soil. In: *The Influence of Polymer Additives on Velocity and Temperature Fields*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1985. p. 131–139.
- SOARES, E. J. Review of mechanical degradation and de-aggregation of drag reducing polymers in turbulent flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 276, p. 104225, 2020a.
- SOARES, E. J. et al. Loss of efficiency of polymeric drag reducers induced by high reynolds number flows in tubes with imposed pressure. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 27, n. 12, p. 125105, 2015.
- SOARES, E. J. et al. The role played by the flexible polymer polyacrylamide (PAM) and the rigid polymer xanthan gum (XG) on drag in taylor-couette geometry: from taylor's vortexes to fully turbulent flow. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Springer Science and Business Media LLC, v. 42, n. 8, 2020b.
- SOARES, E. J. et al. The role played by the aging of aloe vera on its drag reduction properties in turbulent flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 265, p. 1–10, 2019.
- SOHN, J. Drag-reduction effectiveness of xanthan gum in a rotating disk apparatus. *Carbohydrate Polymers*, Elsevier BV, v. 45, n. 1, p. 61–68, 2001.
- SREENIVASAN, K. R.; WHITE, C. M. The onset of drag reduction by dilute polymer additives, and the maximum drag reduction asymptote. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 409, p. 149–164, 2000.

- TABOR, M.; GENNES, P. G. de. A cascade theory of drag reduction. *Europhysics Letters (EPL)*, IOP Publishing, v. 2, n. 7, p. 519–522, 1986.
- THOMPSON, R. L.; SOARES, E. J. Viscoplastic dimensionless numbers. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 238, p. 57–64, 2016.
- TOMS, B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large reynolds numbers. *Proceedings of the International Congress of Rheology*, v. 2, p. 135–141, 1948.
- UNTHANK, J. L. et al. Improvement of flow through arterial stenoses by drag reducing agents. *Journal of Surgical Research*, Elsevier BV, v. 53, n. 6, p. 625–630, 1992.
- VANAPALLI, S. A.; CECCIO, S. L.; SOLOMON, M. J. Universal scaling for polymer chain scission in turbulence. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 103, n. 45, p. 16660–16665, 2006.
- VIRK, P. S. Drag reduction fundamentals. *AIChE Journal*, Wiley, v. 21, n. 4, p. 625–656, 1975.
- VIRK, P. S. et al. The toms phenomenon: turbulent pipe flow of dilute polymer solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 30, n. 2, p. 305–328, 1967.
- VIRK, P. S.; MICKLEY, H. S.; SMITH, K. A. The ultimate asymptote and mean flow structure in toms' phenomenon. *Journal of Applied Mechanics*, ASME International, v. 37, n. 2, p. 488–493, 1970.
- WARHOLIC, M. D.; MASSAH, H.; HANRATTY, T. J. Influence of drag-reducing polymers on turbulence: effects of reynolds number, concentration and mixing. *Experiments in Fluids*, Springer Science and Business Media LLC, v. 27, n. 5, p. 461–472, 1999.
- WHITE, C. M.; MUNGAL, M. G. Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Annual Reviews, v. 40, n. 1, p. 235–256, 2008.
- WINKEL, E. S. et al. High-reynolds-number turbulent boundary layer friction drag reduction from wall-injected polymer solutions. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (CUP), v. 621, p. 259–288, 2009.
- WYATT, N. B.; GUNTHER, C. M.; LIBERATORE, M. W. Drag reduction effectiveness of dilute and entangled xanthan in turbulent pipe flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Elsevier BV, v. 166, n. 1-2, p. 25–31, 2011.
- XI, L. Turbulent drag reduction by polymer additives: Fundamentals and recent advances. *Physics of Fluids*, AIP Publishing, v. 31, n. 12, p. 121302, 2019.
- YASUDA, K.; ARMSTRONG, R. C.; COHEN, R. E. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheologica Acta*, Springer Science and Business Media LLC, v. 20, n. 2, p. 163–178, 1981.
- ZHANG, X.; DUAN, X.; MUZYCHKA, Y. S. Drag reduction by polymers: a brief review of the history, research progress, and prospects. *International Journal of Fluid Mechanics Research*, Begell House, v. 48, n. 6, p. 1–21, 2021.

ZIMM, B. H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 24, n. 2, p. 269–278, 1956.