

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

RAFHAEL MILANEZI DE ANDRADE

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REDUÇÃO DE ARRASTO EM SOLUÇÕES COM
POLÍMEROS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS EM UMA GEOMETRIA ROTATIVA DESDE
OS PRIMEIROS INSTANTES DO ESCOAMENTO TURBULENTO: EFEITOS DE
NÚMERO DE REYNOLDS, CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLECULAR,
TEMPERATURA E SALINIDADE MARINHA.**

VITÓRIA
2013

RAFHAEL MILANEZI DE ANDRADE

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REDUÇÃO DE ARRASTO EM SOLUÇÕES COM
POLÍMEROS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS EM UMA GEOMETRIA ROTATIVA DESDE
OS PRIMEIROS INSTANTES DO ESCOAMENTO TURBULENTO: EFEITOS DE
NÚMERO DE REYNOLDS, CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLECULAR,
TEMPERATURA E SALINIDADE MARINHA.**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

VITÓRIA

2013

RAFHAEL MILANEZI DE ANDRADE

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA REDUÇÃO DE ARRASTO EM SOLUÇÕES COM
POLÍMEROS RÍGIDOS E FLEXÍVEIS EM UMA GEOMETRIA ROTATIVA DESDE
OS PRIMEIROS INSTANTES DO ESCOAMENTO TURBULENTO: EFEITOS DE
NÚMERO DE REYNOLDS, CONCENTRAÇÃO, MASSA MOLECULAR,
TEMPERATURA E SALINIDADE MARINHA.**

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

Aprovada em 16 de maio de 2013.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Luis Fernando Alzuguir Azevedo
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
Instituto Federal do Espírito Santo

"Não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez."

Jean Cocteau

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a toda Espiritualidade por iluminarem meu caminho e direcionarem meus passos até aqui.

Agradeço à minha família por torcer e orar pelo meu sucesso. Aos meus avós, Ambrósio Milanezi e Adelayde Milanezi, por me acolherem como um filho e me apoiarem em todos os momentos. À minha mãe, Maria de Lourdes Milanezi, fonte inesgotável de amor e carinho, por ser meu porto seguro e me ajudar a superar todos os desafios que surgiram nesses últimos tempos.

Agradeço à minha namorada, Marina Monjardim, por todo amor e companheirismo nesses últimos seis anos, por me apoiar, compreender e ajudar nas decisões que tomei.

Agradeço ao meu professor e orientador, Edson José Soares, por ser peça fundamental no meu desenvolvimento acadêmico e no sucesso deste trabalho. Agradeço por estar presente em todos os momentos difíceis, por apoiar as minhas decisões e por toda assistência prestada nesses últimos três anos.

Agradeço aos professores Marcio Ferreira Martins e José Joaquim Conceição Soares Santos por todo apoio prestado para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação. Agradeço também a todos meus professores, que muito colaboraram pelo meu enriquecimento científico.

Agradeço à Chemtech por ser flexível com no meu horário trabalho, permitindo cursar as disciplinas do programa e a realização dos experimentos no Laboratório de Reologia.

Por fim, agradeço à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e à Petrobras pela bolsa de estudos e pelo financiamento dos materiais e serviços necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A redução de arrasto por adição de polímeros de alto peso molecular em escoamentos turbulentos tem sido extensivamente estudada desde a sua primeira observação há 60 anos. Ao longo dos anos a redução de arrasto tem sido aplicada com sucesso e representa um grande benefício para processos industriais. Entretanto, o fenômeno ainda não é completamente compreendido e muitos aspectos do problema carecem de investigação. Questões importantes são relacionadas ao desenvolvimento das estruturas turbulentas após a injeção do aditivo e à quebra das moléculas do polímero. Esses dois fenômenos impõem um comportamento transiente na eficiência do polímero. No início do experimento, a redução de arrasto (DR) assume um valor mínimo (por vezes negativo) antes de chegar à máxima eficiência. Quando a degradação se torna importante, DR começa decrescer até achar seu valor assintótico, momento em que a cisão polimérica para e a distribuição da massa molecular chega ao regime permanente. No presente trabalho o desenvolvimento da redução de arrasto é estudado desde o início do escoamento turbulento em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga. A redução de arrasto é avaliada para três polímeros diferentes: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). Os dois primeiros são conhecidos como polímeros flexíveis, enquanto o último é considerado rígido. Vários parâmetros são investigados, como o número de Reynolds, concentração de polímero, massa molecular, temperatura e concentração de sal sintético do mar. Os resultados iniciais avaliam os primeiros instantes do escoamento turbulento em que DR apresenta valores negativos, devido ao aumento da viscosidade extensional causado pelo estiramento abrupto das macromoléculas. Os demais resultados avaliam o uso de água do mar sintética como solvente na redução de arrasto. Nesse caso, o início da redução de arrasto ocorre em maiores números de Reynolds e o comportamento de DR em função do tempo nas soluções de PEO e XG é significativamente alterado.

ABSTRACT

The drag reduction by the dilute addition of high-molecular weight polymers in a turbulent flow has been extensively studied since the phenomenon was first observed over 60 years ago. Over the years reducers in flow systems have been successfully applied and represent a great potential benefit to many industrial processes. However, the phenomenon is not completely understood and many aspects of the problem remain unclear. Some important issues are related to the development of turbulent structures after the additive injection and to the breaking of the polymer molecules. These two phenomena impose a transient behavior on the polymer efficiency. Over time, at the very beginning of the test, drag reduction (DR) assumes a minimum value (sometimes negative) before reaching its maximum efficiency. When the degradation becomes important, DR starts to decrease until it achieves its asymptotic value, a time in which the polymer scission stops and the molecular weight distribution reaches a steady state. In the present work is studied the drag reduction development from the very beginning of a turbulent flow into a rotating cylindrical double gap device. The DR is induced by three different polymers: Polyethylene Oxide (PEO), Polyacrylamide (PAM) and Xanthan Gum (XG). The first two are known as flexible molecules while the last one is considered rigid. The tests are conducted for a range of Reynolds number, polymer concentration, molecular weight, temperature and synthetic sea salt concentration. The initial results discuss the very beginning of the turbulent flow in which DR presents negative values, due to gain of extensional viscosity caused by polymer stretching. The remaining results discuss the use of synthetic seawater as a solvent. In this case the onset of drag reduction occurred at higher Reynolds number and had significant influence on the extent of drag reduction on PEO and XG solutions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Interação das macromoléculas com os vórtices próximo à parede. Dubief et al. (2004).....	22
Figura 1.2 – Trajetórias da redução de arrasto por injeção de polímeros. White e Mungal (2008).....	23
Figura 1.3 – Redução de arrasto em função do tempo.	24
Figura 1.4 – Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados: (A) PEO, (B) PAM, (C) XG.....	27
Figura 1.5 – Desenho esquemático da geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga.....	29
Figura 2.1 – Reômetro Haake Mars II.	31
Figura 2.2 – Desenho esquemático da geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga.....	32
Figura 2.3 – Tempo necessário para difusão dos polímeros em água deionizada: (A) PEO, (B) PAM e (C) XG. Pereira (2012)	36
Figura 3.1 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman para diferentes concentrações de PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.....	40
Figura 3.2 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman para diferentes massas moleculares de PEO.	41
Figura 3.3 – Tensão cisalhante em função do tempo de experimento. (A) Rotação do rotor, n , até 1499 rpm; (B) Rotação do rotor, n , acima de 1500 rpm.	42

Figura 3.4 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto para amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm.....	43
Figura 3.5 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 100 ppm.....	45
Figura 3.6 – Efeito da concentração de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto.	46
Figura 3.7 – Efeito da concentração de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto.	47
Figura 3.8 – Comparação da redução de arrasto entre PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm.....	48
Figura 3.9 – Redução de arrasto de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, submetidas a escoamento preliminar.	50
Figura 3.10 – Efeito da massa molecular na redução de arrasto de amostras de PEO 50 ppm.	51
Figura 3.11 – Efeito da temperatura na redução de arrasto para amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm.	52
Figura 3.12 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. Influência da salinidade marinha em amostras de PEO com diferentes concentrações e massas moleculares.	54
Figura 3.13 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. Influência da salinidade marinha em amostras de PAM e XG com diferentes concentrações.	55
Figura 3.14 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. Influência da concentração da salinidade marinha em amostras de PEO, PAM e XG.	57
Figura 3.15 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.....	58

Figura 3.16 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.	60
Figura 3.17 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.	60
Figura 3.18 – Efeito da concentração de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, em amostras com e sem sal.	61
Figura 3.19 – Efeito da concentração de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, em amostras com e sem sal.	63
Figura 3.20 – Efeito da concentração de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, em amostras com e sem sal.	63
Figura 3.21 – Efeito da massa molecular na redução de arrasto de amostras de PEO com e sem sal sintético.	64
Figura 3.22 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.	66
Figura 3.23 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto de amostras de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.	67
Figura 3.24 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto de amostras de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol.	67
Figura 3.25 – Efeito do pré-cisalhamento da XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto.	69
Figura 3.26 – Efeito do pré-cisalhamento da XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, na viscosidade cisalhante.	70
Figura 3.27 – Efeito do pré-cisalhamento da XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto de amostras com e sem sal sintético.	72
Figura 3.28 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto relativa de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.	73

- Figura 3.29 – Efeito da concentração de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto relativa de amostras com e sem sal sintético.....74
- Figura 3.30 – Efeito da massa molecular na redução de arrasto relativa de amostras de PEO com e sem sal sintético.....75
- Figura 3.31 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto relativa de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.....76

LISTA DE SÍMBOLOS

AD: água deionizada

a_{dg} : distância do rotor ao fundo do copo (m)

AMS: água do mar sintética – 3,5% em peso de sal sintético do mar

AMS10%: água do mar sintética – 10% em peso de sal sintético do mar

c : concentração polimérica (ppm)

c^* : concentração de “overlap” (ppm)

D_R : razão de arrasto – $D_R = \Delta p / \Delta p_s$

DR : coeficiente de redução de arrasto – $DR = 1 - f / f_0$

DR_{assnt} : 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

DR' : coeficiente de redução de arrasto relativa – $DR' = DR(t) / DR_{max}$

DR'_{assnt} : valor assintótico do coeficiente de redução de arrasto relativo

f : fator de atrito de Fanning da solução $f = 2\tau / \rho u^2$

f_0 : fator de atrito de Fanning do solvente

G' : Módulo de armazenamento (Pa)

G'' : Módulo de dissipação (Pa)

\bar{h} : espaçamento médio entre as paredes do copo e do rotor (m)

K : fator geométrico

L : comprimento do rotor (m)

M_v : massa molecular viscosimétrica média (g/mol)

MDR : máxima redução de arrasto possível (Lei de Virk)

n : rotação (rpm)

\bar{R} : raio médio (m)

R_1 : raio interno do copo (m)

R_2 : raio interno do rotor (m)

R_3 : raio externo do rotor (m)

R_4 : raio externo do copo (m)

Re : número de Reynolds – $Re = \rho \bar{h} u / \eta$

t : tempo (s)

t_a : tempo de assíntota (s)

t_d : tempo de desenvolvimento (s)

t_r : tempo de resistência (s)

t_z : tempo de relaxação do polímero (s)

T : temperatura (°C)

T_a : número de Taylor – $T_a = \bar{R} \bar{h}^3 \omega^2 / \nu^2$

T_{dg} : torque na geometria com fenda dupla (N.m)

u : velocidade linear média (m/s)

U^+ : velocidade média normalizada

$\dot{\gamma}$: taxa de deformação média (1/s)

δ : razão entre os raios da geometria

η : viscosidade cisalhante da solução (Pa.s)

η_0 : viscosidade à taxa de cisalhamento zero (Pa.s)

$[\eta]$: viscosidade intrínseca (dL/g)

ρ : massa específica (kg/m³)

τ : tensão de cisalhamento nominal (Pa)

ν : viscosidade cinemática da solução (m²/s)

ω : velocidade angular (rad/s)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	XIII
SUMÁRIO	XVI
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Objetivos	17
1.2 Motivação.....	17
1.3 Estado da arte.....	20
1.4 Caracterização do problema.....	28
CAPÍTULO 2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL	30
2.1 Equipamentos	30
2.2 Geometria de teste	31
2.3 Preparo e caracterização das soluções	34
2.4 Descrição dos experimentos.....	38
CAPÍTULO 3 RESULTADOS	39
3.1 Tempo de desenvolvimento da redução de arrasto	39
3.1.1 Fator de atrito de Fanning.....	39
3.1.2 Redução de arrasto em função do tempo.....	41
3.2 Água do mar sintética como solvente	54
3.2.1 Fator de atrito de Fanning.....	54

3.2.2	Redução de arrasto em função do tempo	58
3.2.3	Redução de arrasto relativa em função do tempo	72
CAPÍTULO 4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo investigar a redução de arrasto em escoamentos turbulentos por adição de polímeros rígidos e flexíveis de alto peso molecular em uma geometria rotativa com dupla folga. A redução de arrasto é avaliada para três polímeros diferentes: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG), diante da variação do número de Reynolds (Re), concentração de polímero (c), massa molecular (M_v), temperatura (T) e concentração de sal sintético do mar (AMS e AMS10%).

Os resultados são divididos em duas partes: na primeira investiga-se o comportamento da redução de arrasto (DR) nos primeiros instantes do escoamento turbulento da solução. Na segunda, são avaliados os efeitos da salinidade marinha no comportamento do fator de atrito de Fanning (f), no coeficiente de redução de arrasto e no coeficiente de redução de arrasto relativo (DR'). Nessa seção é dada atenção especial para a diferença entre os efeitos observados com moléculas rígidas (XG) e flexíveis (PEO e PAM).

1.2 Motivação

Toms (1948) observa que a adição de pequenas quantidades de polímeros de alto peso molecular em escoamentos turbulentos pode provocar uma significativa redução do fator de atrito. Desde então o fenômeno tem sido extensivamente estudado, devido aos grandes benefícios atingidos nas aplicações práticas em diversas áreas da engenharia.

A aplicação mais famosa da redução de arrasto por injeção de polímeros é no transporte de petróleo bruto na “trans-Alaska Pipeline” com 48 polegadas de

diâmetro e 1300 quilômetros de extensão. Segundo Motier et al. (1996), a injeção de pequenas quantidades, na ordem de um (01) ppm, de polímeros de elevado peso molecular a jusante da estação de bombeamento, pode aumentar a vazão de óleo bruto em até 30%. A redução de arrasto por injeção de polímeros também é empregada com sucesso em outros dutos de óleo bruto pelo mundo, por exemplo, no oleoduto Iraque-Turquia, no estreito de Bass na Austrália, em Mumbai, entre outros (Nijs (1995)).

Além das aplicações na indústria de óleo e gás, a redução de arrasto por injeção de polímeros tem grande importância para outras áreas da engenharia. Fabula (1971) e Figueredo e Sabadini (2003) citam a utilização em sistemas de combate a incêndio para aumentar o alcance dos esguichos e para aumentar a vazão de água. Dembek e Bewersdorff (1981) destacam a utilização do fenômeno para prevenir o transbordamento de sistemas de drenagem após fortes chuvas. Singh et al. (1985) apontam para a utilização em hidrelétricas e em sistemas de irrigação para aumentar a vazão de água. Pesquisas realizadas na área da medicina também apresentam importantes resultados, como na supressão da aterosclerose, citado por Mostardi et al. (1978) e Unthank et al. (1992), e na prevenção da letalidade do choque hemorrágico, de acordo com Kameneva et al. (2003).

Conforme apresentado anteriormente, nos últimos 60 anos, o fenômeno tem despertado o interesse de vários pesquisadores em diversas áreas. Contudo, apesar dos avanços, muitas questões não foram completamente respondidas. O principal desafio é compreender a interação entre as moléculas do polímero e as estruturas turbulentas do escoamento. Tal interação é responsável pela redução de arrasto, entretanto ela também provoca a quebra das macromoléculas, o que reduz a eficiência do polímero. A compreensão desse mecanismo se torna, então, de fundamental importância para o desenvolvimento de polímeros mais eficientes e também para elaboração de teorias consistentes a respeito da redução de arrasto.

Poucos são os trabalhos na literatura que abordam os efeitos da redução de arrasto nos primeiros instantes que sucedem a injeção do polímero no escoamento turbulento. Simulações numéricas diretas realizadas por Dimitropoulos et al. (2005) indicam que após a injeção do aditivo o fator de atrito da solução aumenta e a redução de arrasto pode assumir valores negativos, contudo não há resultados

experimentais que evidenciam esse comportamento. Muitas das aplicações práticas da redução de arrasto exigem estudos específicos sobre os efeitos da salinidade marinha, por exemplo, em sistemas de conversão de energia térmica oceânica (Choi et al. (2001)), em transporte oceânico de navios e submarinos (Elbing et al. (2009)), em sistemas de refrigeração que usam água do mar, entre outros. Apesar do potencial de utilização, pouca investigação é feita para avaliar tais efeitos. Elbing et al. (2009) e Kamel et al. (2009) observam que a água do mar atrasa o início da redução de arrasto e diminui a máxima redução de arrasto atingida, em comparação com a água pura. Entretanto os autores não realizam testes específicos para avaliar o comportamento da degradação polimérica na presença do sal marinho. Moussa et al. (1993) fazem uma revisão do efeito de vários solventes sobre a degradação polimérica, porém água do mar não é usada em seu estudo. Outro efeito importante da salinidade marinha é sobre a conformação molecular da XG. Morris (1977) e Norton et al. (1984) indicam que, dependendo das condições de temperatura e salinidade das soluções, a molécula de XG pode passar por uma fase de transição de conformação helicoidal-enovelada. Esse efeito afeta significativamente a redução de arrasto do polímero. Apesar dos estudos realizados sobre essa questão, muita informação carece de investigação.

O presente trabalho tenta contribuir para um melhor entendimento do fenômeno da redução de arrasto de duas formas: Primeiramente por uma análise experimental da redução de arrasto nos primeiros instantes do escoamento turbulento da solução. Devido à tecnologia do reômetro utilizado nos testes, é possível observar mais detalhadamente o fenômeno em seus instantes iniciais. Em segundo lugar, avalia-se o efeito da salinidade marinha na redução de arrasto do início do escoamento turbulento até o momento em que DR atinge seu regime permanente. Esse tipo de procedimento permite uma análise completa e mais detalhada do processo de degradação polimérica em tais condições. Nessa seção é dada atenção especial para a diferença de comportamentos entre moléculas rígidas (XG) e flexíveis (PEO e PAM) na redução de arrasto.

1.3 Estado da arte

O fenômeno da redução de arrasto em escoamentos turbulentos por injeção de polímeros tem despertado, nos últimos 60 anos, o interesse de diversos pesquisadores, devido ao grande número de aplicações na indústria e em outras áreas da engenharia. Apesar dos avanços atingidos, muitas questões não foram completamente respondidas. O principal desafio é compreender a interação entre o polímero e os vórtices do escoamento turbulento.

Há mais de 80 anos Forrest e Grierson (1931) relatam a redução da perda de energia em um escoamento turbulento em dutos, através da adição de fibra de celulose em água. Esse primeiro relato não é muito divulgado e os impactos não são avaliados com a devida importância. Mais tarde, Toms (1948) observa que o aumento da concentração de polimetilmetacrilato em monoclorobenzeno eleva consideravelmente a vazão volumétrica da solução, mantendo-se fixo o gradiente de pressão ao longo da tubulação. O autor observa ainda que a redução da perda de energia é maior em maiores números de Reynolds e que o fenômeno está relacionado a escoamentos turbulentos. Devido à relevância dos resultados divulgados por Toms, o fenômeno geralmente é referido como "Toms Effect". Posteriormente, tomando como base escoamentos em dutos, Savins (1964) define o termo razão de arrasto como sendo a razão entre a diferença de pressão da solução de arrasto reduzido e a do solvente, avaliados à mesma vazão: $D_R = \Delta p / \Delta p_s$, em que Δp e Δp_s são, respectivamente, os gradientes de pressão da solução e do solvente. O autor propõe que qualquer solução, cuja razão de arrasto seja inferior a do solvente, é uma solução redutora de arrasto. Assim, o autor define o termo "redução de arrasto" como: $DR\% = (1 - D_R) \times 100\%$, ou seja, $DR = 1 - \Delta p / \Delta p_s$. Mais tarde, Lumley (1969) restringe a definição do termo "redução de arrasto" para se evitar equívocos, por exemplo, ao interpretá-lo como diluição ou outro fenômeno. Segundo o autor, trata-se redução de arrasto a redução do fator de atrito da solução aditivada em relação ao do solvente, medidos em um mesmo número de Reynolds. Dessa forma $DR = 1 - f / f_0$ em que f e f_0 são, respectivamente, os fatores de atrito da solução e do solvente.

O mecanismo da redução de arrasto é um assunto que ainda divide a opinião dos pesquisadores. As teorias para explicar o fenômeno se dividem, basicamente, em duas classes: uma baseada em efeitos viscosos, proposta por Lumley (1973), e outra baseada em efeitos elásticos, defendida por Tabor e De Gennes (1986). Lumley (1973) defende que o estiramento das moléculas do polímero provoca um significativo aumento de viscosidade extensional da solução em certas escalas do escoamento turbulento, onde as frequências hidrodinâmicas se tornam maiores que a taxa de relaxação da macromolécula, $1/t_z$, em que t_z é o tempo de relaxação do polímero. O aumento da viscosidade extensional nessa região provoca a supressão dos pequenos vórtices, o que retrai o domínio turbulento e reduz o arrasto sofrido pela solução. Diante dessa hipótese, o efeito da redução de arrasto seria sentido em quaisquer concentrações, mesmo as muito baixas. A teoria da cascata de Tabor e De Gennes (1986) considera que o efeito do polímero é sentido apenas nas pequenas escalas do escoamento turbulento, onde a tensão do polímero se compara aos tensores de Reynolds. De acordo com o autor, a formação de novos vórtices nessas escalas, responsáveis pela dissipação de energia, é fortemente restringida, devido ao aumento do módulo elástico da solução. O estiramento das moléculas do polímero interrompem a cascata de Kolmogorov e o resultado líquido observado também é uma retração do domínio turbulento. De acordo com a teoria proposta, seria necessária uma concentração mínima para que o efeito elástico da adição do polímero no escoamento seja sentido. Na maioria dos casos essa concentração é muito pequena, entretanto, a existência de uma concentração mínima, revela uma significativa diferença entre as teorias.

Recentemente Dubief et al. (2004) apresentam uma proposta interessante para descrever a interação das moléculas de polímeros flexíveis com o escoamento turbulento. Segundo os autores, as macromoléculas trabalham de forma cíclica e organizada, armazenando energia dos vórtices e cedendo energia para o escoamento, veja Figura 1.1. As moléculas são esticadas quando compelidas a girar em torno dos vórtices na região da subcamada de transição. O polímero se estende e absorve as flutuações que provocam o vórtice ($E_\alpha < 0$), a molécula é então compelida à região da subcamada viscosa, voltando a encolher e cedendo a energia armazenada para o escoamento na direção principal ($E_x > 0$). Esse ciclo ocorre inúmeras vezes.

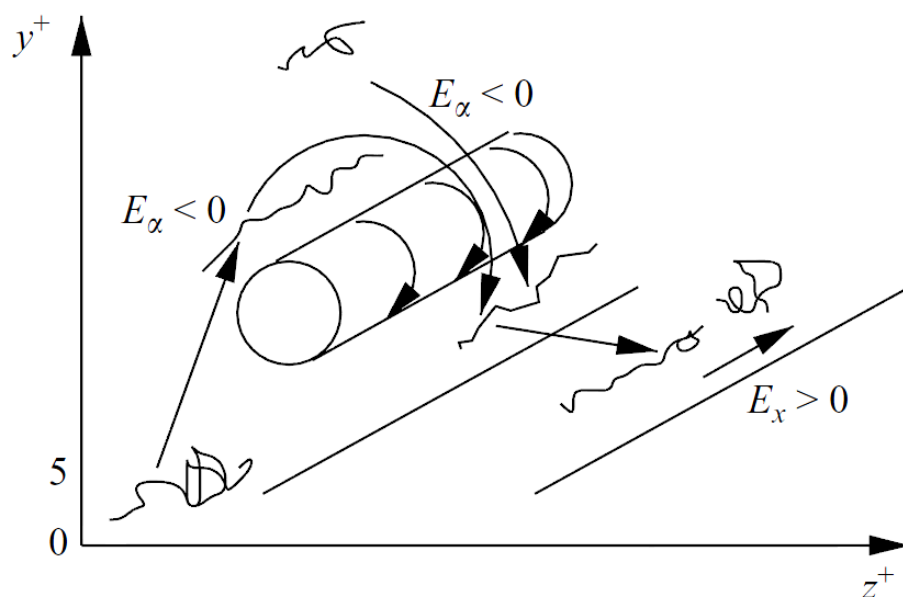


Figura 1.1 – Interação das macromoléculas com os vórtices próximo à parede. Dubief et al. (2004).

Um aspecto importante do problema é o limite máximo da redução de arrasto, que foi evidenciado por Virk et al. (1967) através de estudos experimentais com diferentes soluções poliméricas. Inicialmente a evidência é chamada de máxima redução de arrasto (*MDR*) e, posteriormente, em homenagem ao pesquisador, de lei de Virk ou assíntota de Virk. A *MDR* é atingida quando, mantendo-se fixo o número de Reynolds do escoamento (Re), a adição de maiores quantidades de polímero na solução não mais tem influência na redução do fator de atrito. A Figura 1.2 ilustra a assíntota de máxima redução de arrasto em coordenadas de Prandtl-von Karman. A interpretação da lei Virk ainda não é totalmente compreendida, as opiniões se dividem entre as teorias viscosa e elástica. De uma forma geral, segundo White e Mungal (2008), há duas interpretações possíveis: (a) a máxima redução de arrasto ocorre quando o efeito do polímero é sentido em todas as escalas do escoamento, fazendo a subcamada de transição se estender por toda camada limite (Virk (1975), Sreenivasan e White (2000)). (b) *MDR* ocorre quando os tensores de Reynolds são reduzidos completamente e os mecanismos que sustentam a turbulência são principalmente conduzidos pelas flutuações das tensões poliméricas (Warholic et al. (1999), Ptasinski et al. (2001) e Min et al. (2004)).

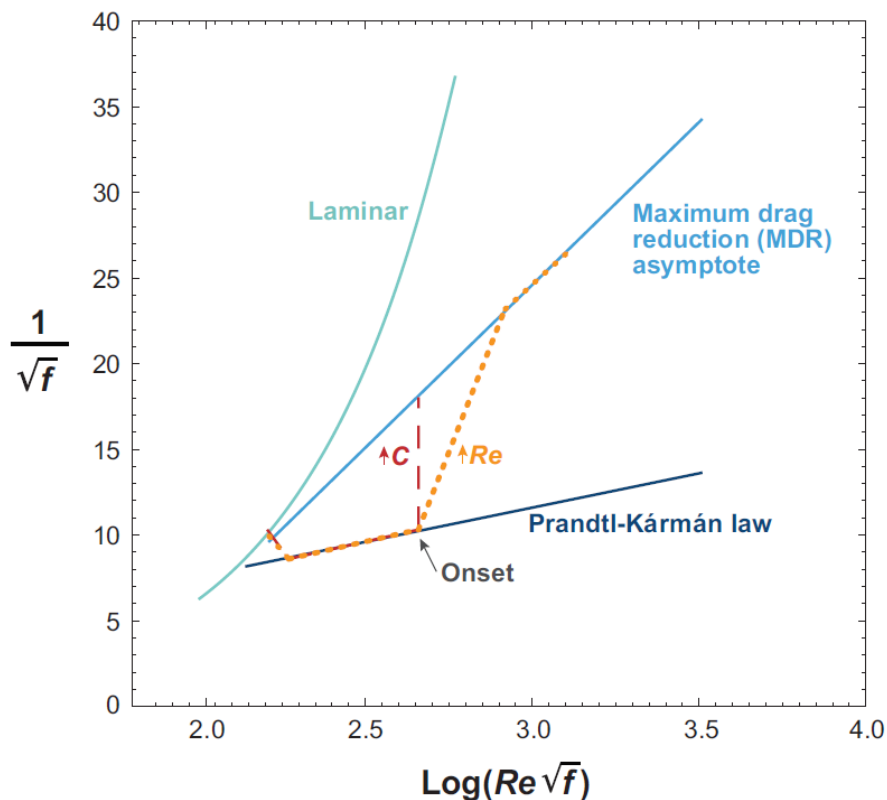


Figura 1.2 – Trajetórias da redução de arrasto por injeção de polímeros. White e Mungal (2008).

O início da redução de arrasto, “onset” (Re em que $f < f_0$), é outro ponto que divide a opinião dos pesquisadores: Lumley (1969), Ryskin (1987) e L’vov et al. (2004), que defendem a teoria viscosa, acreditam que o início da redução de arrasto ocorre quando os vórtices da subcamada de transição estão aptos a esticar as macromoléculas, o que provoca um aumento da viscosidade extensional da região, suprimindo as flutuações turbulentas e aumentando a espessura da subcamada de transição. Tabor e de Gennes (1986) e Joseph (1990) defendem que o início da redução de arrasto é sentido quando a energia armazenada pelas moléculas parcialmente esticadas do polímero é comparável à energia cinética turbulenta de algumas escalas na região da subcamada de transição. A cascata de Kolmogorov é, então, prematuramente interrompida, retraindo o domínio turbulento.

Outro aspecto muito importante sobre o assunto é o mecanismo de degradação do polímero, que corresponde à quebra das macromoléculas, devido às tensões exercidas pelo escoamento. A redução do número de monômeros das cadeias poliméricas afeta consideravelmente a eficiência da redução de arrasto. Merrill e Horn (1984), utilizando técnicas de cromatografia de permeação em gel, constatam

que as cisões poliméricas ocorrem próximas ao ponto médio das macromoléculas. Os autores sugerem, ainda, que a degradação ocorre quando as macromoléculas encontram-se esticadas e alinhadas com o escoamento. A taxa de deformação na parede necessária para quebrar as macromoléculas, segundo observações de Vanapalli et al. (2005), é dada por $\gamma_w \sim M_v^{-2,2}$, em que γ_w é a taxa de deformação crítica na parede e M_v é a massa molecular média do polímero. Resultados experimentais apresentados por Choi et al. (2000), Nakken et al. (2001), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012) mostram que, mantendo-se fixo o número de Reynolds do escoamento, após um longo período de tempo, a redução de arrasto tende a um regime permanente, a partir do qual nenhuma degradação adicional é observada.

Importantes resultados obtidos por Choi et al. (2000), Elbing et al. (2011) e Pereira e Soares (2012) revelam que, em um escoamento com Re constante, a eficiência da solução em reduzir o arrasto varia com o tempo. A Figura 1.3 ilustra esse comportamento.

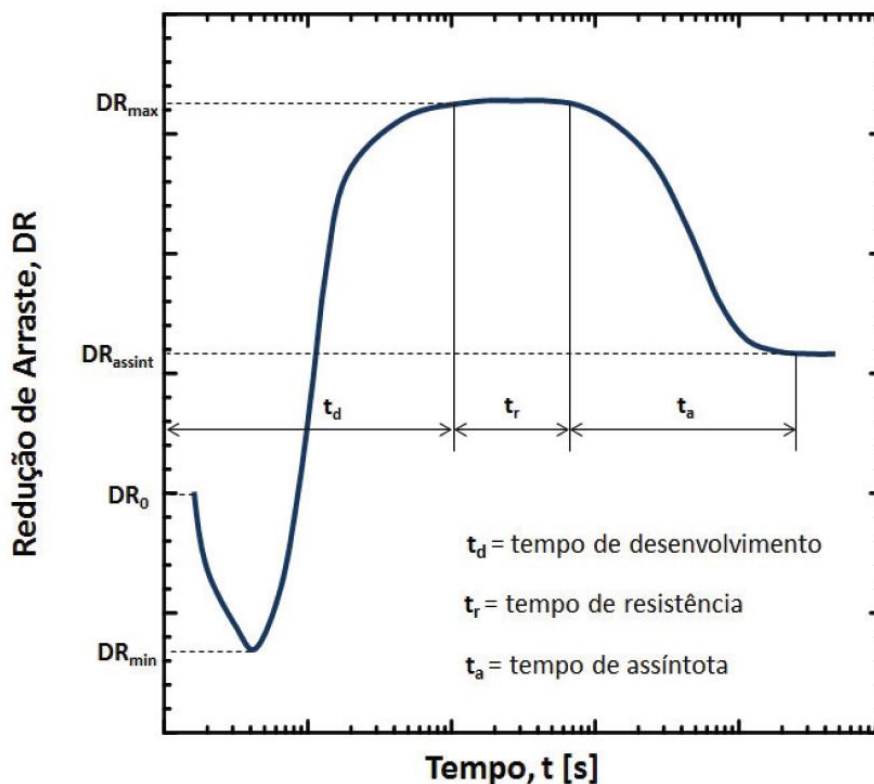


Figura 1.3 – Redução de arrasto em função do tempo.

Nos primeiros instantes que sucedem a injeção do polímero no escoamento turbulento é observado um aumento do arrasto sofrido pela solução. Simulações numéricas diretas realizadas por Dimitropoulos et al. (2005) indicam que esse aumento de arrasto está relacionado a uma rápida remoção de energia do escoamento nos instantes iniciais, devido ao estiramento abrupto das macromoléculas. Esse efeito é sentido como um aumento de viscosidade extensional da solução, o que provoca um aumento do fator de atrito. Os autores verificam também que a deformação média máxima das macromoléculas é atingida nos primeiros instantes do escoamento. Por outro lado, experimentos realizados por Elbing et al. (2011) e Pereira e Soares (2012) e simulações numéricas de Dimitropoulos et al. (2005) mostram que o tempo necessário para o escoamento atingir a máxima redução de arrasto, DR_{\max} , (chamado tempo de desenvolvimento, t_d , por Pereira e Soares (2012)) é maior do que o tempo de estiramento das macromoléculas. Os autores argumentam que a interação entre polímero e estrutura turbulenta demanda certo tempo para se sincronizar após o abrupto estiramento das moléculas no início do processo, ou seja, o estiramento médio máximo das macromoléculas e DR_{\max} são defasados. A Figura 1.3 mostra ainda que o valor máximo da redução de arrasto é mantido por certo período, chamado de tempo de resistência, t_r , (Pereira e Soares (2012)). A partir de então, observa-se uma queda da eficiência de redução de arrasto, devido à degradação mecânica das macromoléculas. Após certo período de tempo DR assume um valor assintótico, DR_{assnt} , nomeado de tempo de assíntota, t_a . Elbing et al. (2011) e Pereira e Soares (2012) argumentam que o tempo de assíntota é consideravelmente longo, porque nem todas as moléculas são esticadas e quebradas ao mesmo tempo, algumas sofrem esforços maiores e degradam, outras não. Como a degradação é gradual, presume-se que, durante o tempo de resistência, a redução de arrasto é mantida em seu patamar máximo pelas moléculas ainda não degradadas. Com a contínua degradação, a eficiência do polímero cai e a turbulência torna a se intensificar até atingir um regime permanente, em que não se observa mais degradação do polímero, como também observam por Choi et al. (2000), Nakken et al. (2001) e Vanapalli et al. (2005).

Outro aspecto que merece atenção é o efeito do solvente na redução de arrasto, Hershey e Zakin (1967) verificam que a capacidade de reduzir o arrasto com poliisobutileno é maior em um bom solvente (ciclohexano) do que em um mau solvente (benzeno). Os autores propõem que em bons solventes as macromoléculas se expandem mais livremente na solução, já em maus solventes as moléculas do polímero ficam mais retraídas. Mais tarde, Zakin e Hunston (1978) relatam que o solvente afeta a degradação do polímero. Os autores observam que, em um mau solvente, a degradação é mais rápida do que em um bom solvente. Experimentos realizados por Hunston e Zakin (1980) mostram que o início da redução de arrasto ocorre em menores números de Reynolds quando o polímero está dissolvido em um bom solvente. Virk (1975), Virk e Wagger (1989) e Rochefort Middleman e (1989) observam que a conformação molecular também pode ser alterada, alterando a concentração salina da solução. Os autores verificaram que Poliacrilamida em meio aquoso com pouco sal produz uma redução de arrasto maior do que em soluções com alta salinidade, na qual as moléculas ficam enroladas. Resultados experimentais obtidos por Elbing et al. (2009) e Kamel et al. (2009) em escoamento em dutos, avaliam o efeito da água do mar na redução de arrasto e na degradação polimérica. Os autores observam que a água do mar atrasa o início da redução de arrasto e reduz o pico máximo da redução de arrasto atingido, em comparação com a água pura. Elbing et al. (2009) não observam grande influência da salinidade na degradação do polímero.

É importante destacar também as características dos três diferentes polímeros aqui analisados: 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, e amplamente empregado em estudos de redução de arrasto, devido aos altos níveis de *DR* alcançados, como destacam Virk et al. (1967), Paterson e Abernathy (1970), Kalashnikov (1998), Choi et al. (2000), Bizotto e Sabadini (2008) e Pereira e Soares (2012). O aditivo é obtido da polimerização do óxido de etileno (éter cíclico, C_2H_4O). Sua unidade estrutural é representada na Figura 1.4A, onde X indica o grau de polimerização ou número de unidades estruturais, como reporta Flory (1971). A Poliacrilamida, a exemplo do Óxido de Polietileno, é um polímero sintético de cadeia linear e flexível, solúvel em água, e também largamente utilizado em estudos de redução de arrasto (veja Kenis (1971), Virk (1975), Bizotto e Sabadini (2008) e

Pereira e Soares (2012)). O aditivo é sintetizado a partir da polimerização da acrilamida, como mostrado na Figura 1.4B.

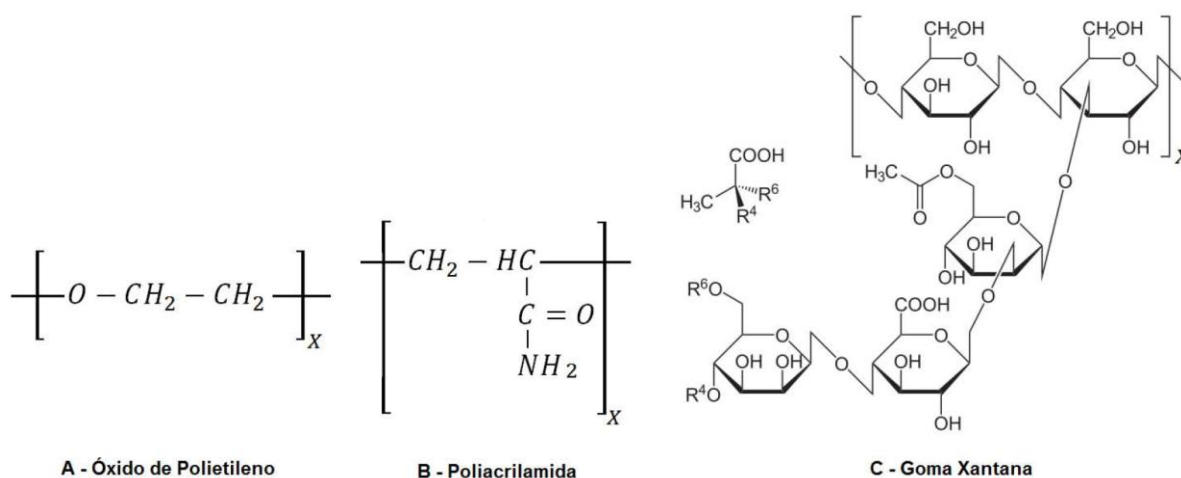


Figura 1.4 – Fórmulas estruturais dos polímeros utilizados: (A) PEO, (B) PAM, (C) XG.

A Goma Xantana (Figura 1.4C) é um polissacarídeo originado de fermentações por bactérias do tipo "Xanthomonas campestris", é considerado um biopolímero de cadeia rígida. Suas aplicações práticas estão intimamente ligadas a sua distinta estrutura molecular, formada por uma cadeia principal linear de (1-4)- β -D glucose com uma cadeia lateral de trissacarídeos, que lhe confere rigidez e considerável estabilidade mecânica. Em soluções com temperatura moderada e baixa salinidade, a Goma Xantana apresenta uma conformação ordenada, na qual, segundo Morris (1977) e Norton et al. (1984), a cadeia de trissacarídeos lateral envolve a cadeia principal, resultando em uma estrutura molecular rígida, helicoidal. O polímero pode passar por uma fase de transição de conformação helicoidal-enovelada em função das condições de temperatura e salinidade da solução. Em soluções com alta temperatura e/ou alta concentração de sal, a estrutura helicoidal da Goma Xantana é desestabilizada, tornando-se enovelada. Morris (1977), Norton et al. (1984) e Müller et al. (1986) sugerem que as mudanças na conformação desse polissacarídeo estão associadas às alterações na orientação dos trissacarídeos laterais. Como o PEO e a PAM, a XG é solúvel em água e largamente empregada em estudos de redução de arrasto (Deshmukh e Singh (1986), Bewersdorff e Singh (1988), Sohn et al. (2001)).

Segundo Virk et al. (1997), no que concerne a redução de arrasto, dois comportamentos extremos podem ser observados: o tipo "A" e o tipo "B". A redução

de arrasto do tipo “A” é tipicamente associada a polímeros de conformação enovelada, que necessitam de um nível específico de turbulência para que suas macromoléculas sejam esticadas e a redução do fator de atrito ocorra. Dentre os polímeros que apresentam tal comportamento, destacam-se PEO e PAM. Em contrapartida, a redução de arrasto do tipo “B” é relacionada aos polímeros de conformação estendida, que atingem a máxima redução de arrasto logo após a transição entre os regimes laminar e turbulento. A Goma Xantana é um aditivo que apresenta, notadamente, um comportamento do tipo “B”. De acordo com Gasljevic et al. (2001), possivelmente as moléculas de um polímero que exhibe comportamento do tipo “B” se encontram totalmente esticadas após o início da redução de arrasto e, conseqüentemente, um aumento de turbulência não resulta em mudanças em sua configuração molecular. Os autores ainda observam que um polímero de comportamento tipo “A” passa a apresentar um comportamento tipo “B” após suas moléculas atingirem o estiramento máximo e antes que a degradação se torne significativa.

Apesar dos avanços alcançados, muitos pontos ainda carecem de investigação. A fim de auxiliar no entendimento do fenômeno, o trabalho proposto investiga mais detalhadamente o comportamento de DR durante o tempo de desenvolvimento e o efeito da salinidade marinha na redução de arrasto e na degradação polimérica, assuntos ainda pouco explorados na literatura. De modo geral a análise experimental em dutos exige elevado tempo de teste e grandes volumes de amostras. No intuito de evitar tais dificuldades, este trabalho analisa a redução de arrasto em uma geometria rotativa, como fazem vários outros pesquisadores (Choi et al. (2000), Nakken et al. (2001) e Bizotto e Sabadini (2008) e Pereira e Soares (2012)).

1.4 Caracterização do problema

O presente trabalho estuda experimentalmente redução de arrasto por adição de polímeros de alto peso molecular em escoamentos turbulentos. Os experimentos são realizados em uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga. Esta geometria é conectada a um reômetro controlado por um computador e equipado com um banho termostático para controle da temperatura.

As amostras ocupam as duas fendas formadas pelo espaçamento entre as superfícies dos cilindros concêntricos superior (rotor) e inferior (copo), como ilustrado na Figura 1.5. O cilindro superior gira em torno de seu eixo de simetria com uma determinada velocidade angular, ω .

Investiga-se a redução de arrasto proporcionada por três diferentes polímeros: Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG). Três diferentes massas moleculares médias de PEO são utilizadas. As soluções de PAM e XG são restritas a somente um valor de massa molecular média. Amostras de diferentes concentrações são analisadas.

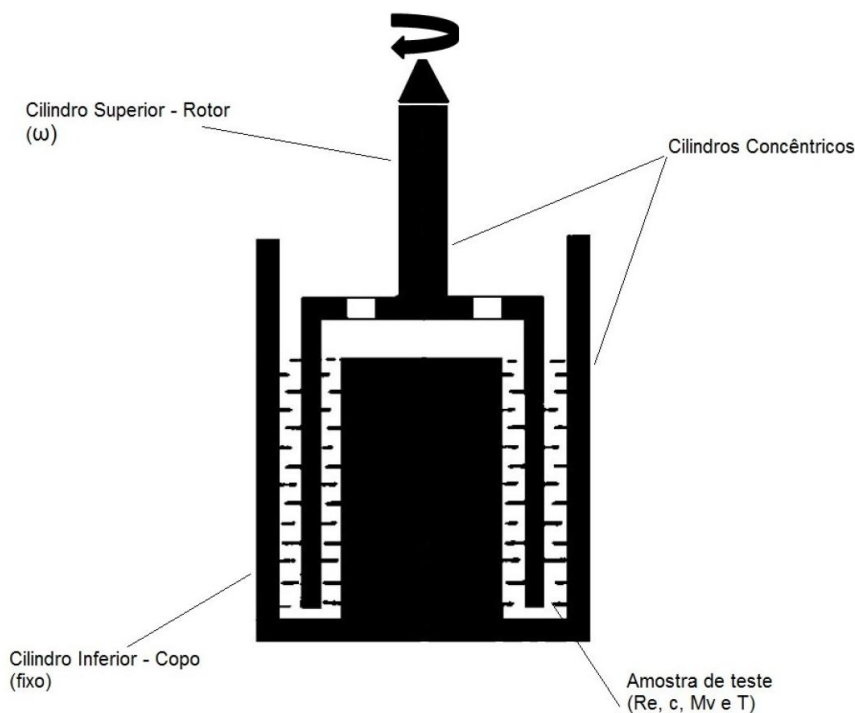


Figura 1.5 – Desenho esquemático da geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga.

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

CAPÍTULO 2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL

2.1 Equipamentos

A maior parte dos trabalhos experimentais em redução de arrasto disponíveis na literatura se dedica à análise de escoamento em dutos. Devido à ampla aplicação do transporte duto viário de fluidos, tais estudos propiciam benefícios práticos evidentes. Entretanto, a utilização de tubos na análise experimental da degradação polimérica exige, de modo geral, grandes instalações laboratoriais, elevado tempo de teste, além de um volume relativamente grande de amostras. Tais dificuldades podem ser evitadas utilizando-se geometrias rotativas, como as empregadas por Choi et al. (1996), (1999) e (2000), Kalashnikov (1998) e (2002), Kim et al. (2000), Sohn et al. (2001), Nakken et al. (2001) e (2004), Bizotto e Sabadini (2008) e Pereira e Soares (2012).

No presente trabalho, os experimentos são realizados utilizando-se um reômetro, modelo Haake Mars II, fabricado pela Thermo Scientific. O mesmo utilizado por Pereira e Soares (2012). O equipamento é ilustrado na Figura 2.1, onde são observados seus principais elementos funcionais.

Ao reômetro é conectado um banho termostático tipo Thermo Haake Phoenix II, modelo P1-C50P, também fornecido pela Thermo Scientific, para garantir o controle de temperatura durante os testes. A “cabeça” do reômetro utiliza ar comprimido, que é provido por um compressor odontológico isento de óleo Chiaperini, modelo MC 6 BPV RV 60L. Após o compressor, o ar passa por um sistema de filtragem e secagem por adsorção da Bel Air. Todos os experimentos são controlados automaticamente por um computador.



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

Figura 2.1 – Reômetro Haake Mars II.

É utilizada uma balança semi-analítica com precisão de 0,001 grama, modelo Mark S 103 Classe II, fabricada pela Bel Engineering, para pesagem dos aditivos e uma balança com precisão de 0,01 grama, modelo Mark 2200, fabricada pela Tecnal, para pesar a massa de água deionizada utilizada no preparo das amostras.

2.2 Geometria de teste

Os resultados apresentados são obtidos com uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga ("Standard Double Gap", Figura 2.2.), a mesma utilizada por Nakken et al. (2001) e (2004), Bizotto e Sabadini (2008) e Pereira e Soares (2012). Devido a sua grande área de contato, é possível obter resultados com boas precisão e exatidão em uma ampla faixa de número de Reynolds.

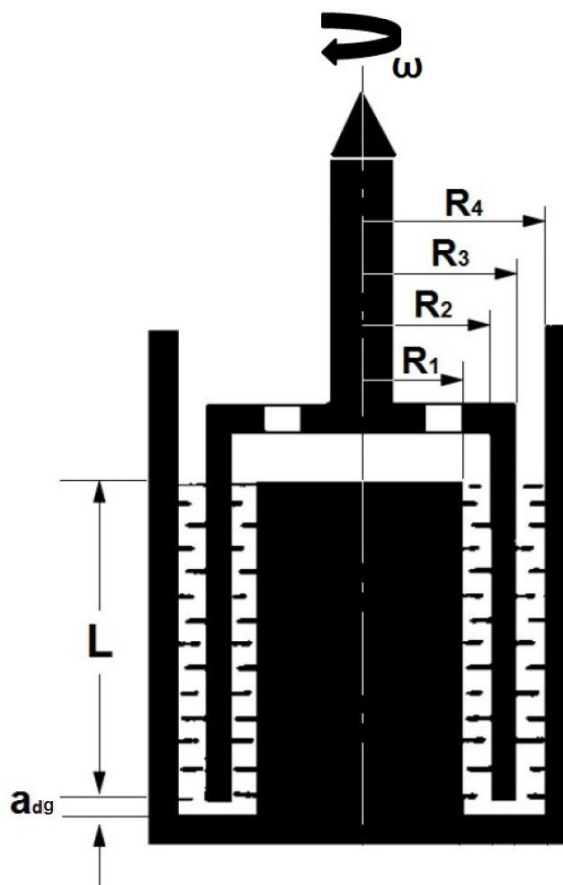


Figura 2.2 – Desenho esquemático da geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com dupla folga.

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

A taxa de deformação média, $\dot{\gamma}$, é uma função da velocidade angular do rotor, ω , e do fator geométrico, K ($K = \frac{2R_4^2}{R_4^2 - R_3^2} = \frac{2R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$), conforme a Equação (2.1).

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

onde n é a rotação do rotor (em rpm).

O torque medido do rotor é relacionado à tensão de cisalhamento nominal, τ , segundo a Equação (2.2).

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

onde $\delta = R_4/R_3 = R_2/R_1$ indica a razão entre os raios.

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

$$f = \frac{2\tau}{\rho u^2} = \frac{2\tau}{\rho(\omega\bar{R})^2} \quad (2.3)$$

onde u é a velocidade linear média e $\bar{R} = \frac{R_2 + R_3}{2}$.

O número de Reynolds é definido como:

$$\text{Re} = \frac{\rho\bar{h}u}{\eta} = \frac{\rho\bar{h}(\omega\bar{R})}{\eta} \quad (2.4)$$

onde η é a viscosidade cisalhante da solução polimérica, $\omega\bar{R}$ é a velocidade linear média e \bar{h} é o espaçamento médio entre as paredes do copo e do rotor, definido por

$$\bar{h} = \frac{(R_2 - R_1) + (R_4 - R_3)}{2}.$$

O número de Taylor, definido segundo a Equação (2.5), é utilizado para distinção dos diferentes regimes de escoamento que ocorrem na geometria com dupla folga.

$$T_a = \frac{\bar{R}\bar{h}^3\omega^2}{\nu^2} \quad (2.5)$$

onde ν a viscosidade cinemática da solução polimérica.

A rotação máxima do rotor utilizada é $n=3000$ rpm. Verifica-se que o escoamento se torna instável em T_a próximo a 1700. Esse valor é obtido quando n é próximo de 500 rpm, o que corresponde a $Re \geq 350$. A redução de arrasto é observada em valores de T_a além desse valor crítico.

O tipo de geometria usado pode, eventualmente, exibir instabilidades laminares, como vórtices de Taylor, antes de alcançar o escoamento completamente turbulento. Dessa forma, pode-se questionar se os resultados obtidos estão relacionados a instabilidades de Taylor ou a turbulência. A fim de quantificar a importância real das instabilidades laminares na redução de arrasto e na degradação polimérica, Pereira e Soares (2012) realizaram uma série de testes utilizando a geometria com dupla folga e a geometria do tipo Taylor-Couette em uma ampla faixa de números de Taylor. Tal análise mostra que na geometria com dupla folga a redução de arrasto e, principalmente, a degradação polimérica são predominantemente relacionadas à turbulência e não a instabilidades laminares.

Pereira e Soares (2012) também realizam testes para avaliar a precisão e a exatidão dos resultados obtidos com o reômetro e a geometria com dupla folga, os mesmos utilizados no presente trabalho. Os autores verificam que os valores de viscosidade cisalhante medidos com água deionizada no regime laminar se comparam aos obtidos em viscosímetros capilares. Verificam também que os resultados apresentam boa precisão tanto no regime laminar, quanto na faixa de instabilidade do escoamento.

2.3 Preparo e caracterização das soluções

No presente trabalho três diferentes polímeros são analisados: Óxido de Polietileno, Poliacrilamida e Goma Xantana. Todos os polímeros são fornecidos pela Sigma-Aldrich. Soluções de Óxido de Polietileno com três diferentes massas moleculares médias são empregadas: $M_{v1} = 6,0 \times 10^5$ g/mol, $M_{v2} = 4,0 \times 10^6$ g/mol, e $M_{v3} = 5,0 \times 10^6$ g/mol. As soluções de Poliacrilamida e Goma Xantana são limitadas a somente uma massa molecular média: $M_{v4} = 5,0 \times 10^6$ g/mol e $M_{v5} = 2,0 \times 10^5$ g/mol, respectivamente. Os valores de M_v mencionados são obtidos calculando-se a

viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de cada polímero utilizando a equação de Huggins (como descreve Flory (1971)). Os valores de viscosidade intrínseca das soluções de PEO e PAM são utilizados para estimar as concentrações de "overlap" (c^* , concentrações abaixo das quais as soluções são consideradas diluídas), por meio da relação $c^* [\eta] = 1$: $c_1^* = 26000$ ppm, $c_2^* = 3900$ ppm, $c_3^* = 3125$ ppm, $c_4^* = 100$ ppm. Esse procedimento não é utilizado na XG por apresentar comportamento afinante. Nesse caso a concentração de "overlap" é obtida medindo-se a viscosidade à taxa de cisalhamento zero, η_0 , em diferentes concentrações. c^* é obtido quando η_0 tem uma significativa variação, $c_5^* = 940$ ppm, mesmo procedimento adotado por Jaafar et al. (2009) e Wyatt et al. (2011).

As amostras de teste são obtidas a partir da diluição de soluções estoque de 100 ppm. Tais soluções são preparadas depositando-se cuidadosamente o polímero em pó sobre a superfície da água deionizada (AD) ou da água do mar sintética (AMS). Após 24 horas, tempo necessário para a completa difusão natural dos aditivos, as soluções estoques são diluídas. Os experimentos são realizados 24 horas após a diluição das soluções estoques (totalizando 48 horas). Para evitar qualquer degradação antes do início dos experimentos, nenhum agitador ou misturador é utilizado. A Figura 2.3 mostra a variação da viscosidade cisalhante nominal em função da velocidade de rotação do rotor em três diferentes amostras estoques de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol. As amostras 1, 2 e 3 são analisadas, respectivamente, 24, 48 e 96 horas após o preparo. Nota-se que, após 24 horas, os valores de viscosidade cisalhante nominal variam minimamente em ambos os polímeros, indicando que esses se encontram completamente difusos no solvente.

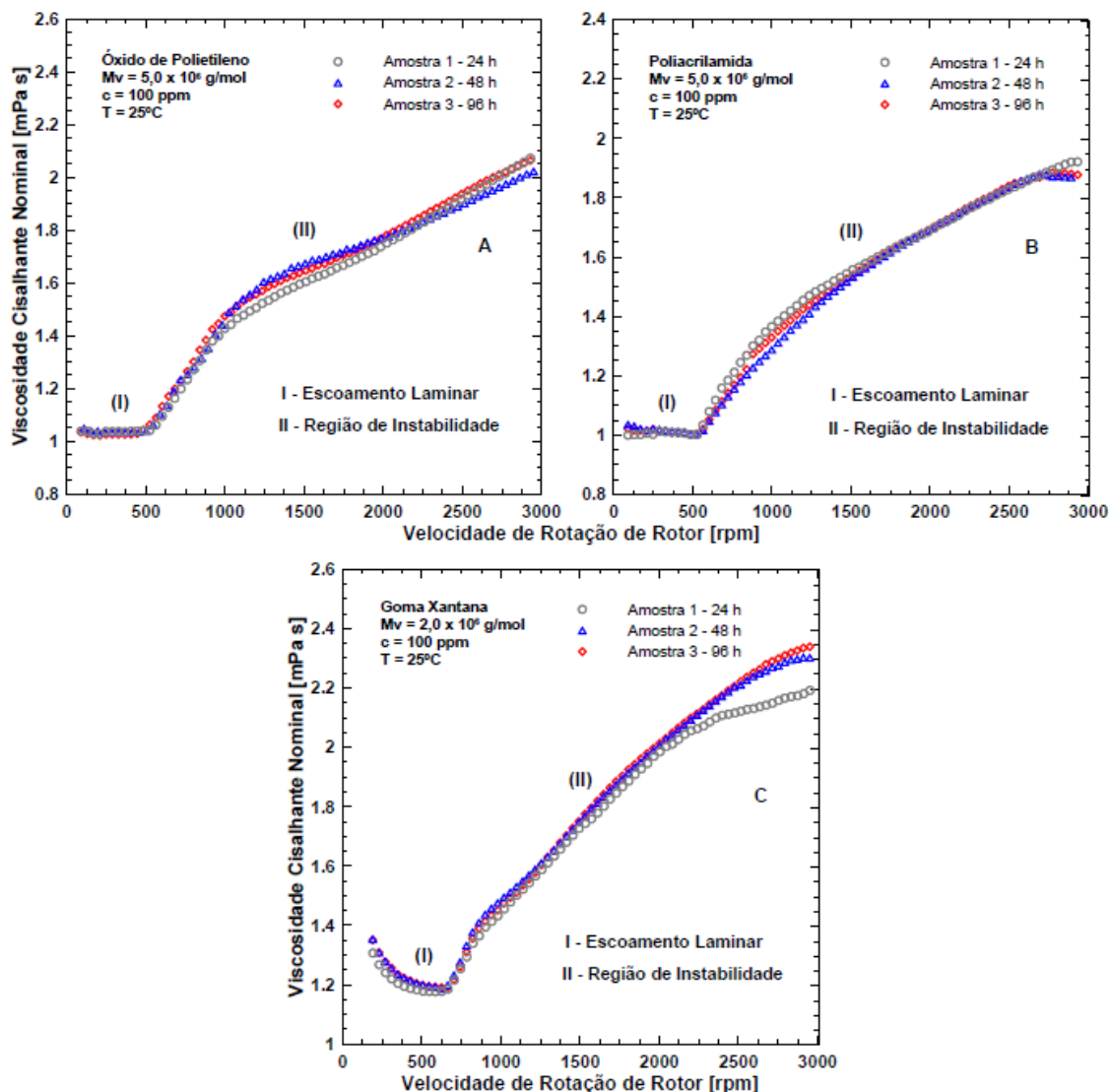


Figura 2.3 – Tempo necessário para difusão dos polímeros em água deionizada: (A) PEO, (B) PAM e (C) XG. Pereira (2012)

O preparo da água sintética do mar segue o mesmo procedimento utilizado por Elbing et al. (2009). O composto Instant Ocean Sea Salt, fornecido pela Aquarium Systems, é adicionado à água deionizada em uma concentração de 3,5% em peso (AMS). A solução é agitada e mantida em repouso até que o composto seja completamente dissolvido. O polímero é, então, depositado cuidadosamente como indicado anteriormente para preparo das soluções estoques. As soluções são diluídas, após 24 horas de repouso, com água sintética do mar para se obter as soluções de teste. Com o objetivo de melhor analisar os efeitos da salinidade marinha, também são preparadas soluções com composto Instant Ocean Sea Salt na concentração de 10% em peso (AMS10%), utilizando os mesmos procedimentos já descritos.

A viscosidade cisalhante, η , de cada solução é medida utilizando-se a geometria com dupla folga em um faixa de rotação na qual o escoamento é laminar. A Tabela 2.1 mostra os valores da viscosidade cisalhante utilizadas nos cálculos de Re , em função c , M_v e T .

Tabela 2.1 – Viscosidade cisalhante das soluções poliméricas

Solvente	Polímero	M_v [g/mol]	c [ppm]	T [°C]	η [mPa.s]
AD	PEO	$6,0 \times 10^5$	50	25	0,930
AD	PEO	$4,0 \times 10^6$	50	25	0,992
AD	PEO	$5,0 \times 10^6$	10	25	0,940
AD	PEO	$5,0 \times 10^6$	25	25	0,969
AD	PEO	$5,0 \times 10^6$	50	25	1,020
AD	PEO	$5,0 \times 10^6$	50	35	0,800
AD	PEO	$5,0 \times 10^6$	50	45	0,679
AD	PEO	$5,0 \times 10^6$	100	25	1,084
AD	PAM	$5,0 \times 10^6$	10	25	0,910
AD	PAM	$5,0 \times 10^6$	25	25	0,926
AD	PAM	$5,0 \times 10^6$	50	25	0,964
AD	PAM	$5,0 \times 10^6$	100	25	0,995
AD	XG	$2,0 \times 10^6$	10	25	0,924
AD	XG	$2,0 \times 10^6$	50	25	1,040
AMS	PEO	$6,0 \times 10^5$	50	25	0,978
AMS	PEO	$5,0 \times 10^6$	10	25	0,994
AMS	PEO	$5,0 \times 10^6$	50	25	1,044
AMS	PAM	$5,0 \times 10^6$	10	25	0,972
AMS	PAM	$5,0 \times 10^6$	50	25	1,008
AMS	XG	$2,0 \times 10^6$	10	25	0,954
AMS	XG	$2,0 \times 10^6$	50	25	0,977
AMS10%	PEO	$5,0 \times 10^6$	50	25	1,143
AMS10%	PAM	$5,0 \times 10^6$	50	25	1,141
AMS10%	XG	$2,0 \times 10^6$	50	25	1,098

Pereira e Soares (2012) utilizam amostras de 10000 ppm de PEO e PAM para avaliar os módulos de armazenamento, G' , e, de dissipação, G'' . Essa concentração é consideravelmente maior que as utilizadas nos experimentos, entretanto muitos pesquisadores correlacionam com sucesso os níveis de redução de arrasto alcançados e as propriedades elásticas de soluções concentradas (veja Bewersdorff e Singh (1988), Matthys (1991), Escudier et al. (1999), Jaafar et al. (2009)). Os autores notam que G' (porção elástica), assume valores maiores à medida que M_v aumenta. Comparando PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, constatam que a porção elástica do primeiro é mais evidente.

2.4 Descrição dos experimentos

Dois diferentes tipos de experimentos são realizados. O primeiro deles é destinado à análise das viscosidades cisalhantes das soluções poliméricas, bem como a obtenção do fator de atrito de Fanning em função do número de Reynolds. Imprime-se uma aceleração constante ao rotor para que a rotação varie de 0 a 3000 rpm em 600 segundos. Seiscentos pontos são medidos com uma aquisição linear (um ponto por segundo). O segundo tipo de experimento tem como objetivo avaliar a variação do coeficiente de redução de arrasto ao longo do tempo. Para análise do tempo de desenvolvimento, a rotação do rotor é mantida fixa em um determinado valor durante 600 segundos, o suficiente para a redução de arrasto atingir seu valor máximo. Para análise da degradação do polímero, a rotação é mantida fixa em determinado valor durante 4000 segundos, tempo suficiente para a redução de arrasto atingir seu regime permanente e a cisão molecular cessar. Visando capturar o fenômeno no início do experimento, opta-se por uma aquisição de dados logarítmica, 600 pontos são medidos para análise do tempo de desenvolvimento e 4000 pontos são obtidos para análise da degradação polimérica.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1 Tempo de desenvolvimento da redução de arrasto

Nesta seção é feita uma análise experimental da redução de arrasto desde os primeiros instantes do escoamento turbulento até o momento em que DR atinge seu nível máximo, DR_{\max} , período chamado de tempo de desenvolvimento, t_d , por Pereira e Soares (2012). Primeiramente investiga-se o comportamento do fator de atrito de Fanning em relação à variação do número de Reynolds do escoamento. São avaliados os efeitos de concentração e de massa molecular do polímero na redução do fator de atrito. Posteriormente são apresentados resultados para avaliar o comportamento da redução de arrasto, DR , em função do tempo. Uma série de experimentos é realizada com o objetivo de investigar o fenômeno nos primeiros instantes do escoamento turbulento. Utilizam-se nas análises PEO, com três massas moleculares diferentes ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $M_v = 4,0 \times 10^6$ g/mol e $M_v = 6,0 \times 10^5$ g/mol) e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol. Nessa seção não são apresentados os resultados da XG. O tempo de desenvolvimento obtido com o polímero é muito curto, o que impossibilita a análise no reômetro utilizado.

3.1.1 Fator de atrito de Fanning

A Figura 3.1 ilustra a dependência do fator de atrito de Fanning em relação à concentração, c , de PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, em coordenadas de Prandtl-von Karman. Como descrito anteriormente, no teste o rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos. A temperatura é mantida fixa em 25°C, como indicado.

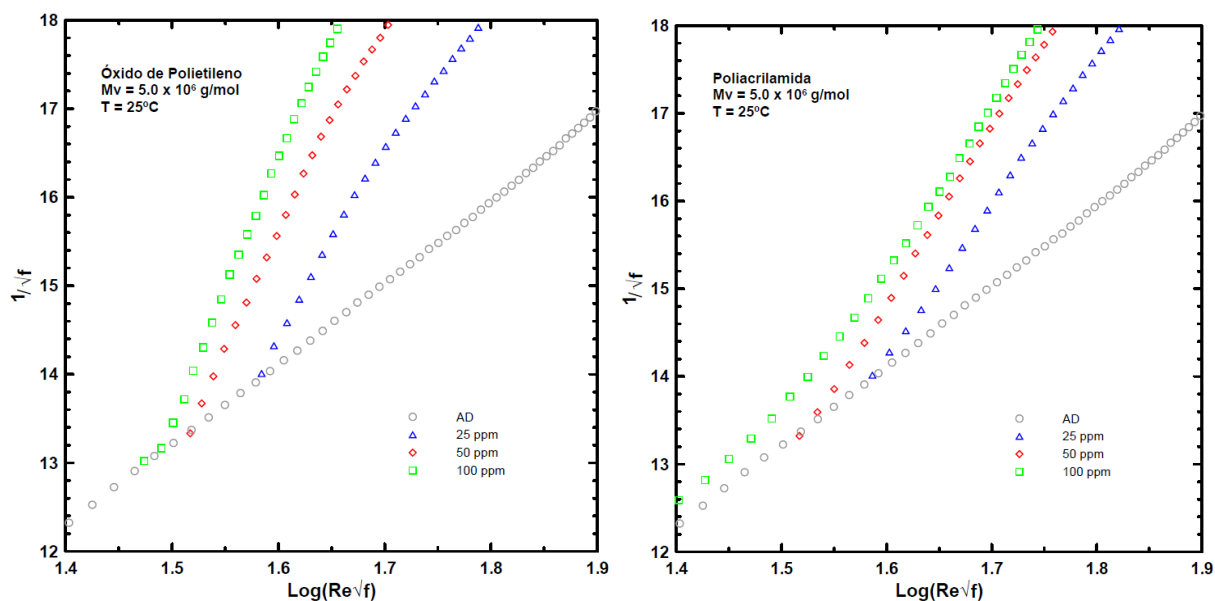


Figura 3.1 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman para diferentes concentrações de PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.

Nota-se um comportamento semelhante entre os resultados obtidos com soluções de PEO e de PAM. O aumento de c antecipa o ponto em que o fator de atrito da solução se torna menor que o da água, ou seja, o início da redução de arrasto ocorre em números de Reynolds menores. Além disso, a redução do fator de atrito se torna mais evidente em maiores concentrações, como verificado em outros trabalhos (Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Burger e Chorn (1980), Moussa e Tiu (1994), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012)). Observa-se ainda que a inclinação das curvas do fator de atrito das soluções de PAM é menos acentuada que das de PEO, assim como observado por Pereira e Soares (2012).

O aumento da massa molecular do polímero apresenta efeitos semelhantes àqueles observados com o aumento da concentração. O comportamento do fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman em testes com diferentes massas moleculares de PEO, $c = 50$ ppm, é ilustrado na Figura 3.2. Verifica-se que o início da redução de arrasto é antecipado com o aumento da massa molecular e que a redução do fator de atrito se torna mais evidente à medida que M_v aumenta. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Kalashnikov (1998), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012).

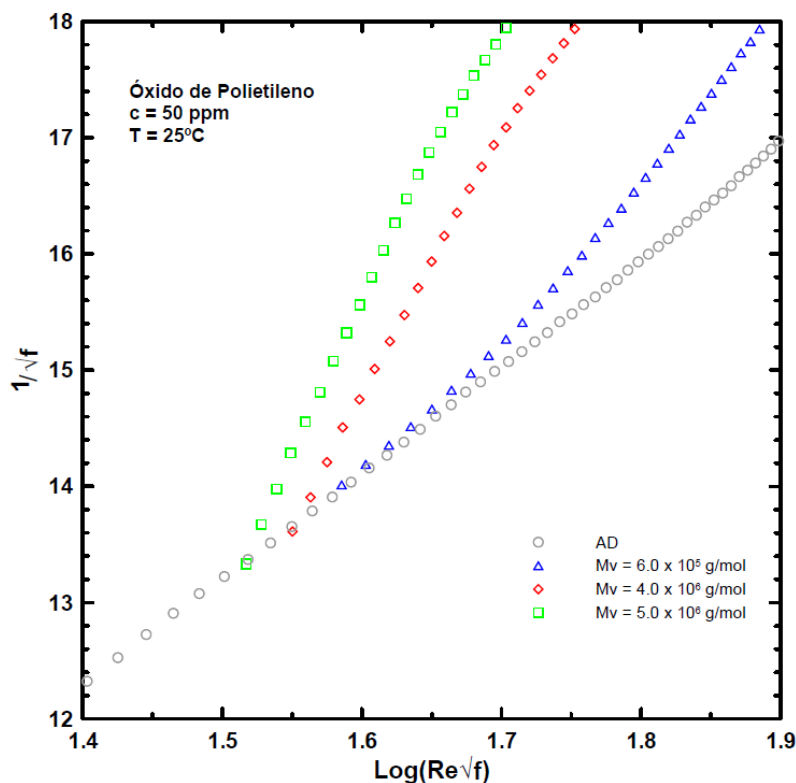


Figura 3.2 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman para diferentes massas moleculares de PEO.

3.1.2 Redução de arrasto em função do tempo

Os testes que avaliam o comportamento da redução de arrasto em função do tempo são realizados em rotações fixas, suficientes para produzir escoamentos turbulentos. Nesses experimentos, o parâmetro de controle do equipamento é a rotação. O rotor é acelerado rapidamente até que a rotação desejada seja atingida, a partir daí a rotação é mantida fixa até o final do experimento. Antes de se prosseguir com os experimentos, torna-se necessário compreender como o equipamento se comporta nos primeiros instantes do teste, quando o rotor ainda está acelerando. Essa análise é feita a partir do comportamento da tensão cisalhante em função do tempo. Nos experimentos, água deionizada é submetida a escoar em regime turbulento na geometria rotativa com dupla folga, mantendo-se fixa a rotação do rotor durante o teste. Os resultados são apresentados na Figura 3.3. São realizados testes com diferentes rotações e em diferentes temperaturas, para variar a viscosidade da água, para avaliar a influência desses parâmetros sobre a aceleração do rotor. Nota-se que a tensão atinge valores bem altos nos primeiros instantes do escoamento, antes de chegar ao patamar de tensão constante. Tal efeito se deve à inércia do rotor, que

inicialmente está parado e é induzido a acelerar rapidamente até atingir a rotação imposta. Verifica-se também que o equipamento foi desenvolvido para controlar a rotação de duas maneiras. Em testes com rotações até 1499 rpm, ilustrado na Figura 3.3A, nota-se que a leitura da tensão se torna constante após meio segundo. Já em rotações acima de 1500 rpm, apresentados na Figura 3.3B, são necessários três segundos para que a tensão atinja o patamar constante.

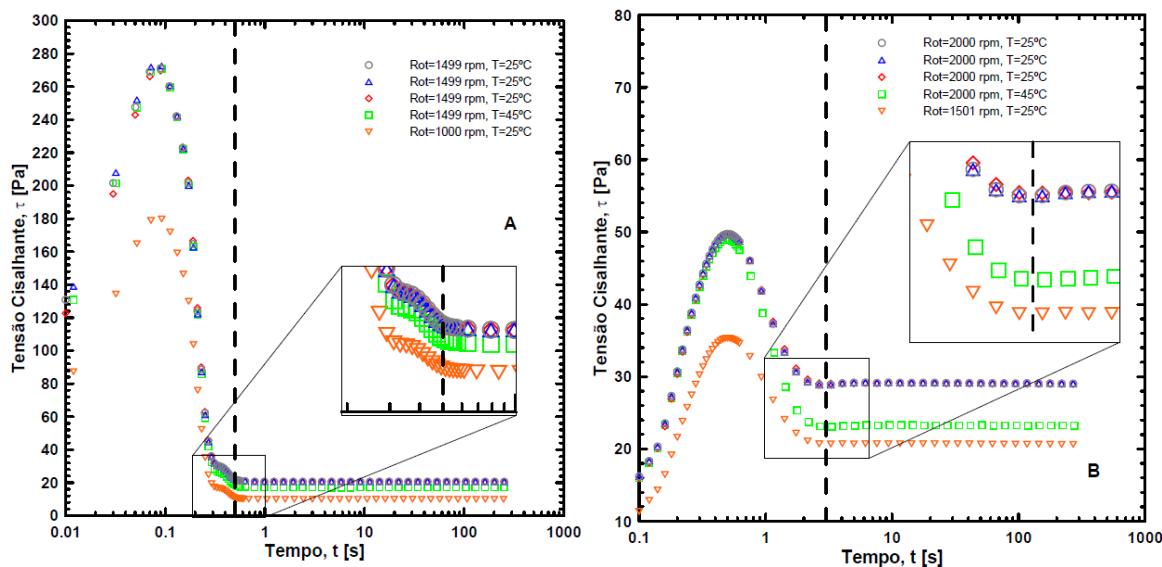


Figura 3.3 – Tensão cisalhante em função do tempo de experimento. (A) Rotação do rotor, n , até 1499 rpm; (B) Rotação do rotor, n , acima de 1500 rpm.

Os testes representados por círculos cinza, triângulos azuis e losangos vermelhos avaliam a precisão da leitura da tensão. Observa-se que os resultados são muito próximos, indicando que o tempo para atingir o patamar de tensão constante é sempre o mesmo. As curvas indicadas por quadrados verdes mostram a leitura da tensão em testes com a mesma rotação das anteriores, porém com água deionizada a uma viscosidade cisalhante mais baixa (na curva com quadrados verdes $\eta(45^\circ C) = 0,595 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, enquanto que nas demais $\eta(25^\circ C) = 0,890 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Nota-se que o tempo para atingir o patamar de tensão constante não é afetado pela variação da viscosidade. Por último, a curva indicada por triângulos laranja mostra a leitura da tensão em um teste com rotação diferente dos demais experimentos, verifica-se que o tempo para atingir o patamar de tensão constante não se altera, desde que as faixas de rotação (até 1499 rpm e acima de 1500 rpm) sejam respeitadas. Logo, torna-se interessante avaliar o tempo de desenvolvimento da redução de arrasto em testes com rotações até 1499 rpm, assim o fenômeno pode ser analisado bem no

início, com resultados confiáveis a partir de meio segundo. Tendo em vista os resultados apresentados, nos próximos testes a redução de arrasto é investigada em escoamentos turbulentos com números de Reynolds maiores que os do início da redução de arrasto ilustrados na Figura 3.1 e na Figura 3.2 ($Re > 640$) e menores que os produzidos pelas rotações de 1499 rpm ($Re < 860$).

A Figura 3.4 ilustra a variação da redução de arrasto com o tempo em diferentes números de Reynolds para soluções de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm, $T = 25^\circ\text{C}$. Os valores lidos abaixo de meio segundo, não são mostrados, como comentado anteriormente.

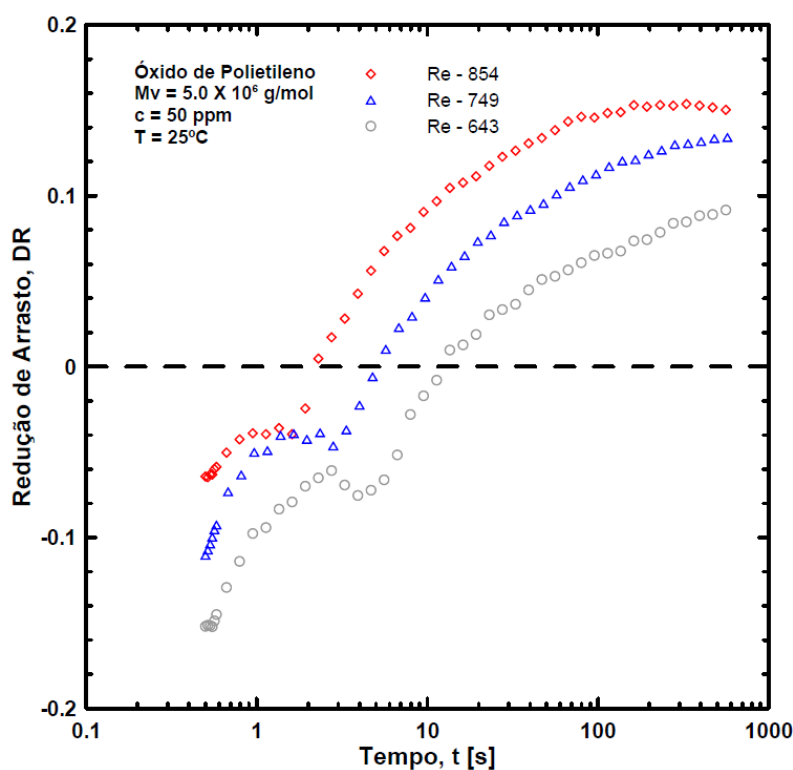


Figura 3.4 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto para amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm.

Verifica-se, nos primeiros instantes do escoamento, um significativo aumento do fator de atrito, o que torna o coeficiente de redução de arrasto, DR , negativo, comportamento também observado por Dimitropoulos et al. (2005) em simulações numéricas diretas. Nota-se também que o tempo necessário para se atingir DR_{\max} , t_d , e o aumento de arrasto inicial são maiores em menores números de Reynolds. Sabe-se que a redução de arrasto está associada ao estiramento das

macromoléculas. Winkel et al. (2009) reportam que o tempo de estiramento de cada molécula é proporcional ao tempo de relaxação do polímero, t_z , na ordem de 10^{-3} s, conforme o modelo de Zimm (1956). Entretanto, é observado que o tempo para se atingir DR_{\max} é significativamente maior que o tempo de estiramento individual das moléculas. Tais observações também são feitas em outros trabalhos (Dimitropoulos et al. (2005), Dimitropoulos et al. (2006), Somandepalli et al. (2010), Elbing et al. (2011) e Pereira e Soares (2012)). Dimitropoulos et al. (2005) verificam, ainda, que DR_{\max} é observado instantes após as macromoléculas atingirem o estiramento médio máximo, ou seja, o estiramento médio máximo das macromoléculas e DR_{\max} são defasados. Os autores indicam que as estruturas turbulentas demandam certo tempo para se rearranjarem após os distúrbios causados pelo estiramento abrupto das macromoléculas no início do processo. A Figura 3.4 mostra ainda que, em certo ponto do movimento ascendente, DR volta a cair, esse efeito se torna mais pronunciado em menores Re . Por último, DR_{\max} se torna maior à medida que o número de Reynolds aumenta, o mesmo comportamento é observado por Kalashnikov (1998), Sohn et al.(2001) e Pereira e Soares (2012) em trabalhos experimentais utilizando geometrias rotativas. As observações feitas com soluções de PEO são confirmadas nos experimentos realizados com PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm, ilustrados na Figura 3.5.

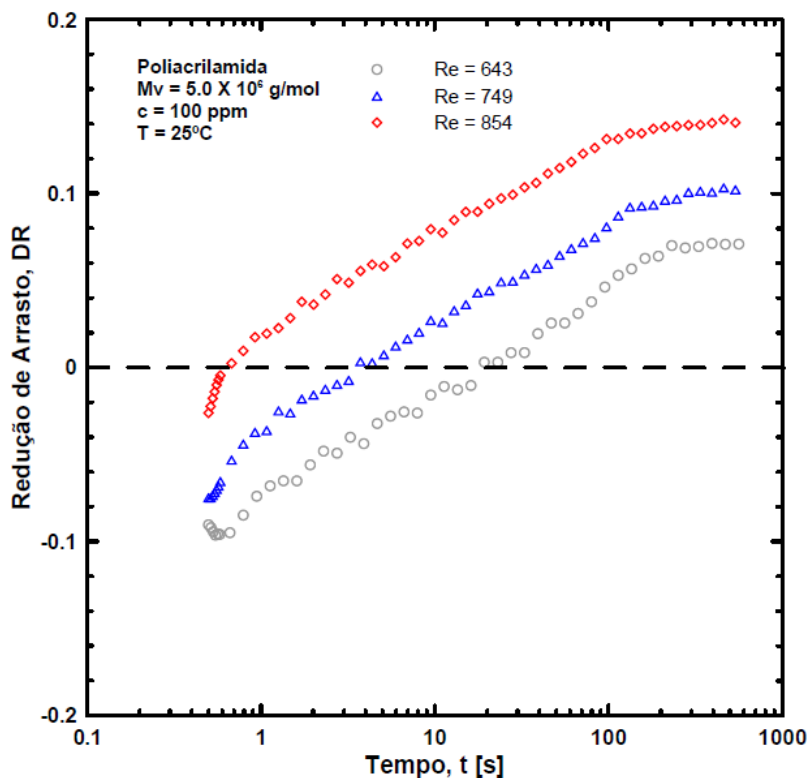


Figura 3.5 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 100 ppm.

De modo geral, o comportamento de DR nos primeiros instantes é bem similar àquele visto nos testes realizados com soluções de PEO. A redução de arrasto máxima, o tempo de desenvolvimento e o aumento de arrasto no início do processo diminuem à medida que se aumenta o número de Reynolds do escoamento. Entretanto verifica-se que a parcela negativa da redução de arrasto e DR_{\max} observados nas soluções de PAM são menores que nas soluções de PEO. Esses comportamentos são mais bem analisados quando se avalia o efeito da concentração de cada polímero. A Figura 3.6 ilustra a variação da redução de arrasto com o tempo em diferentes concentrações de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol. Os experimentos são realizados com número de Reynolds (749) e temperatura (25°C) fixos.

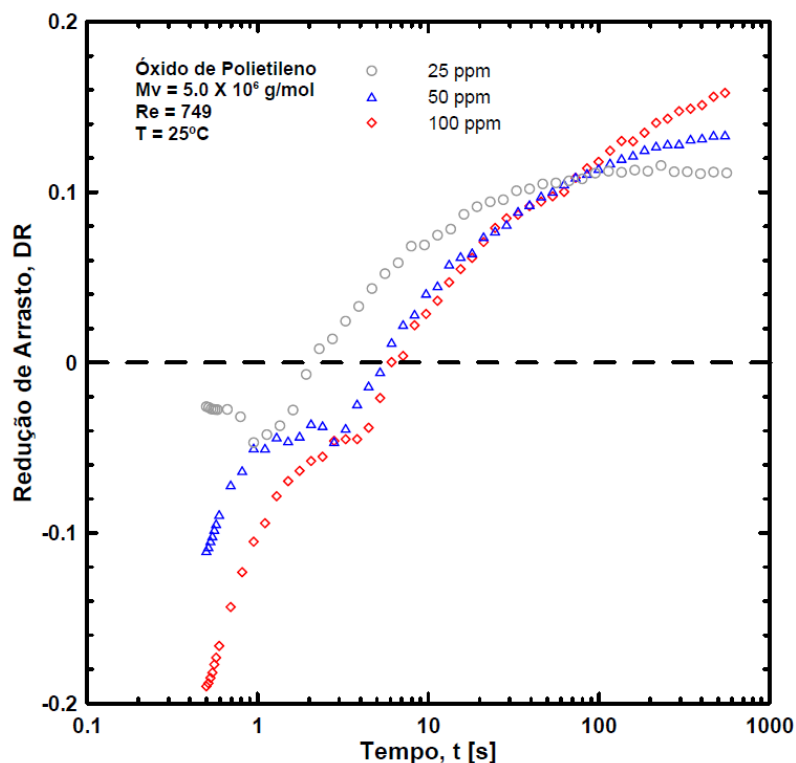


Figura 3.6 – Efeito da concentração de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto.

Os resultados apresentados na Figura 3.6 mostram que o aumento do arrasto inicial, o tempo de desenvolvimento e DR_{\max} são maiores nas soluções mais concentradas. Uma vez que o número de macromoléculas aumenta, uma maior quantidade de energia é removida do escoamento inicialmente para esticá-las, provocando aumento no fator de atrito. Nessas condições maiores distúrbios são causados e as estruturas turbulentas demandam mais tempo para se acomodarem. Efeito semelhante é observado por Somandepalli et al. (2010) em uma análise experimental da redução de arrasto sobre placas planas. Os autores observam que a redução de arrasto máxima é atingida a distâncias maiores do ponto de injeção quanto maior a concentração da solução. Por último, maiores níveis de redução de arrasto são atingidos à medida que o número de macromoléculas aumenta, como verificado em trabalhos anteriores (Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Burger e Chorn (1980), Moussa e Tiu (1994), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012)). Os efeitos da concentração de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto são apresentados na Figura 3.7.

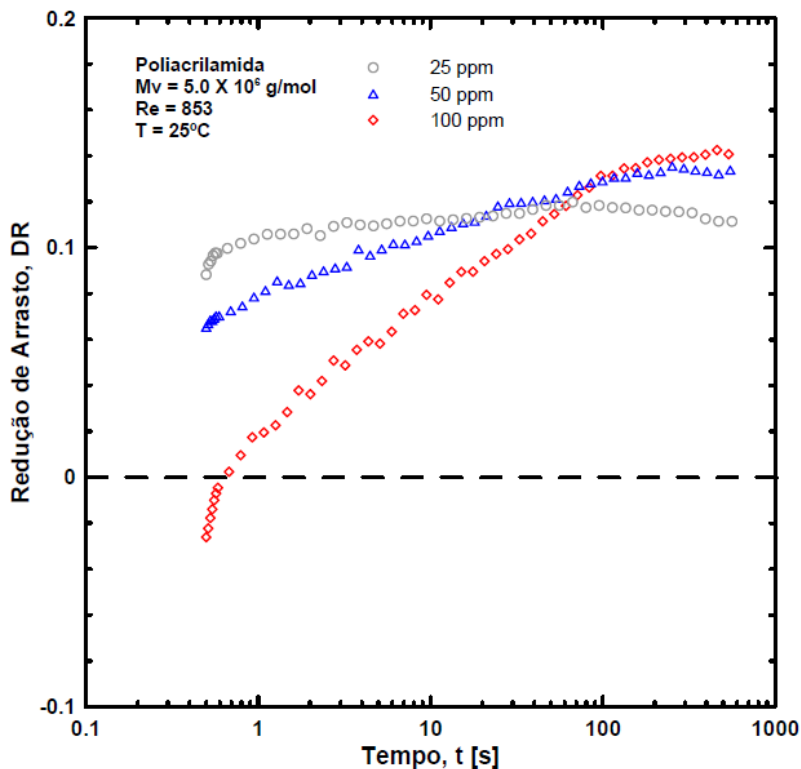


Figura 3.7 – Efeito da concentração de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto.

Mais uma vez, de um modo geral, os comportamentos das soluções de PAM são semelhantes àqueles observados com PEO. Entretanto, observando a Figura 3.6 e a Figura 3.7, fica claro que a o aumento do arrasto inicial, o tempo de desenvolvimento e DR_{\max} observados nas soluções de PAM são significativamente menores que nas soluções de PEO. O tempo de desenvolvimento da solução com concentração de 25 ppm é bem curto ($t_d \approx 3\text{s}$) e a redução de arrasto negativa é percebida apenas na solução mais concentrada, $c = 100\text{ppm}$. Para facilitar a comparação entre o comportamento dos dois polímeros, apresenta-se na Figura 3.8 a variação da redução de arrasto com o tempo em soluções de PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50\text{ppm}$.

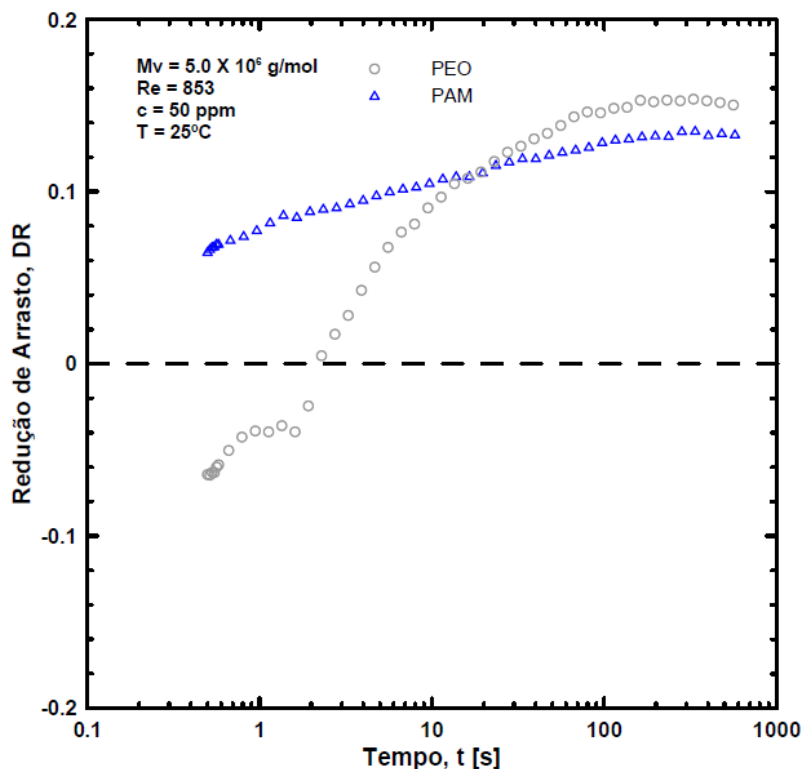


Figura 3.8 – Comparação da redução de arrasto entre PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, 50 ppm.

Nota-se, claramente, uma significativa diferença entre os resultados de PEO e PAM nos primeiros instantes do escoamento. A solução de PEO apresenta um considerável aumento de arrasto no início ($DR = -0,07$) antes de atingir a máxima eficiência ($DR = 0,15$). Por outro lado, o resultado de PAM apresenta um rápido tempo de desenvolvimento, deixando a parcela negativa da redução de arrasto imperceptível. Nota-se, ainda, que DR_{\max} é maior na solução de PEO. Supõe-se que esse comportamento esteja relacionado a dois efeitos: à elasticidade dos polímeros e à conformação molecular de cada um. Pereira e Soares (2012) verificam que G' (módulo de elasticidade), assume valores maiores em PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, do que em PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, indicando que a porção elástica do primeiro é mais evidente. Por outro lado, as moléculas de PAM, quando solubilizadas, possivelmente ocupam maiores volumes em repouso (estão menos enoveladas) do que as moléculas de PEO. Como as macromoléculas de PEO estão menos esticadas e são mais elásticas, uma maior quantidade de energia é absorvida ao esticarem, produzindo um aumento de arrasto mais evidente e tornando o processo de iniciar a redução de arrasto mais lento.

Outro efeito interessante de ser analisado é a degradação polimérica nos primeiros instantes do escoamento. Sabe-se que DR_{\max} é mantida por certo período de tempo, denominado de tempo de resistência, t_r (Pereira e Soares (2012)). Após esse período DR começa diminuir, devido á degradação polimérica, até atingir um valor assintótico, DR_{assnt} , (veja Figura 1.3). Segundo Choi et al. (2000), Nakken et al. (2001), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012), quando $DR = DR_{\text{assnt}}$ as cisões das macromolecular cessam e uma massa molecular média é atingida. Entretanto ainda não é claro qual a importância da degradação polimérica nos primeiros instantes do escoamento. Para analisar tal efeito, quatro amostras de PEO, $c = 50\text{ppm}$, em estados de degradação diferentes, ou seja, com diferentes massas moleculares médias, são submetidas ao mesmo tipo de teste, como ilustra a Figura 3.9. A curva representada por círculos cinza é obtida com uma amostra nova, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, já as demais curvas são obtidas com amostras (inicialmente com $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$) submetidas a escoarem previamente por períodos de tempo diferentes em $Re=749$. A amostra representada por triângulos azuis é submetida a escoar previamente por 10s, tempo necessário para $DR=0$; a representada por losangos vermelhos é submetida a escoar previamente por 600s, tempo necessário para $DR=DR_{\max}$; por último a representada por quadrados verdes, por 3600s, tempo necessário para $DR=DR_{\text{assnt}}$. Antes do início dos testes, as amostras são mantidas em repouso por 60s para que as macromoléculas voltem a relaxar ($60\text{s} \gg t_z$).

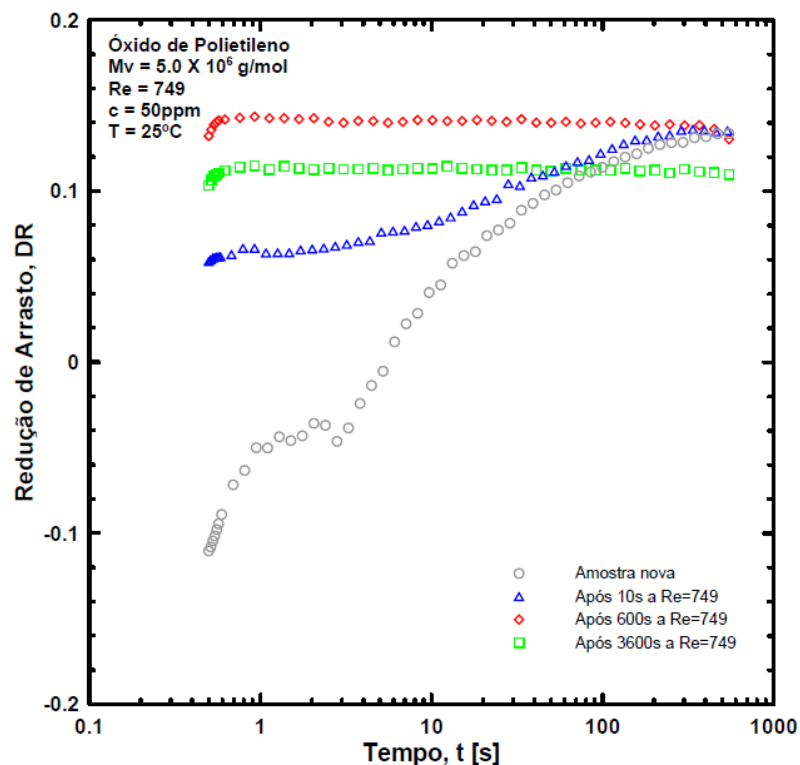


Figura 3.9 – Redução de arrasto de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, submetidas a escoamento preliminar.

Nota-se uma grande diferença de comportamento das diferentes amostras nos primeiros instantes do escoamento. Apenas 10s de escoamento prévio altera significativamente o comportamento de DR durante o tempo de desenvolvimento. Entretanto, as amostras previamente induzidas a escoar por 10s (triângulos azuis) e 600s (losangos vermelhos) não apresentam perda de eficiência, uma vez que DR_{\max} é igual ao DR_{\max} da amostra nova (0,14). A redução de arrasto máxima é menor apenas na solução submetida a escoar previamente por 3600s (quadrados verdes), tempo necessário para $DR = DR_{assnt}$. Essas observações indicam que a degradação polimérica não é importante nos primeiros instantes do escoamento. O que não fica claro é por que as amostras não degradadas (círculos cinza, triângulos azuis e losangos vermelhos) apresentam comportamentos diferentes. Na tentativa de melhor entender os efeitos da variação de massa molecular nos primeiros instantes do escoamento, são conduzidos testes com soluções de diferentes massas moleculares de PEO, $c = 50$ ppm, apresentados na Figura 3.10. Nos experimentos a temperatura e o número de Reynolds são mantidos fixos.

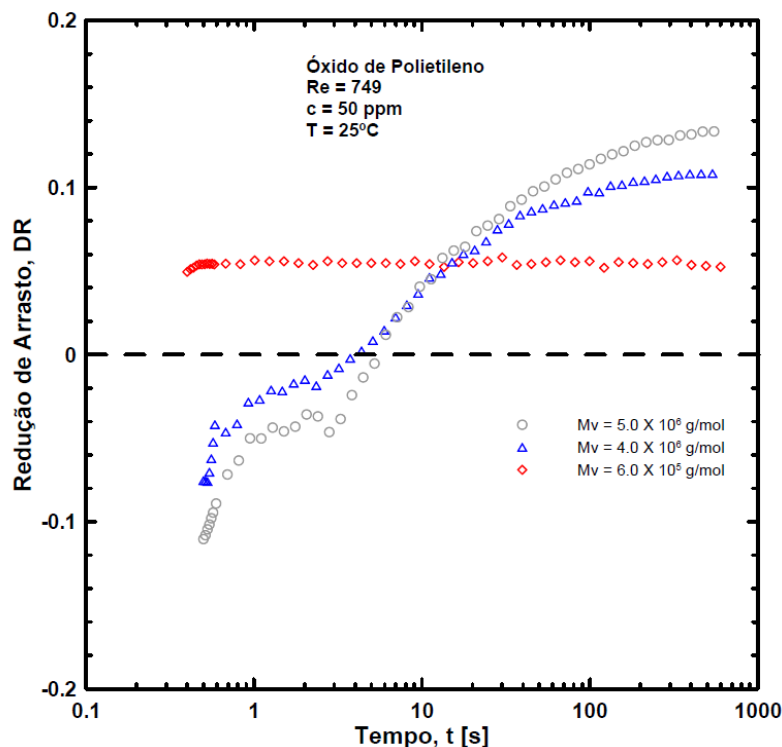


Figura 3.10 – Efeito da massa molecular na redução de arrasto de amostras de PEO 50 ppm.

Nota-se claramente que a redução da massa molecular do polímero tem grande influência no comportamento da redução de arrasto. O tempo de desenvolvimento e o aumento de arrasto inicial são menores nas soluções com menores massas moleculares, indicando que a quantidade de energia absorvida pelas macromoléculas inicialmente é menor. Pereira e Soares (2012) verificam que G' (módulo de armazenamento), assume valores maiores à medida que M_v aumenta, indicando que macromoléculas maiores são mais elásticas. Como as macromoléculas maiores são mais elásticas e esticam mais, uma maior quantidade de energia é absorvida ao esticarem, produzindo um aumento de arrasto mais evidente. Isso provoca maiores distúrbios no escoamento e torna o processo de iniciar a redução de arrasto mais lento. Efeito similar àquele observado na Figura 3.9. Entretanto, nota-se claramente na Figura 3.10 que DR_{\max} aumenta à medida que M_v aumenta. Como as moléculas maiores ocupam maiores espaços no escoamento, elas podem suprimir vórtices maiores e em maior quantidade. Dessa forma DR_{\max} é uma função crescente de M_v , como reportando por Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Kalashnikov (1998), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012). Tais resultados indicam que os efeitos observados na Figura 3.9 não

são devido à alteração na massa molecular da solução, ou seja, à degradação. Os resultados apresentados sugerem que as moléculas de PEO inicialmente estão enoveladas quando em repouso, mas ao serem submetidas a um escoamento turbulento prévio, as macromoléculas se esticam e quando relaxam não voltam a se enovelar como antes, apenas se encolhem. Dessa forma quando são submetidas a esticar novamente não roubam tanta energia quanto da primeira vez, isso provoca menores distúrbios no escoamento e a interação entre polímero e estruturas turbulentas atinge o regime permanente mais rápido. Uma vez que as moléculas não são degradadas, a eficiência do polímero não é alterada, produzindo a mesma DR_{\max} . Sabe-se que em maiores temperaturas as moléculas também ficam mais esticadas e relaxadas. Por isso, uma forma de avaliar a hipótese apresentada é analisar a variação da redução de arrasto em diferentes temperaturas, como mostra a Figura 3.11 em que são testadas soluções de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm.

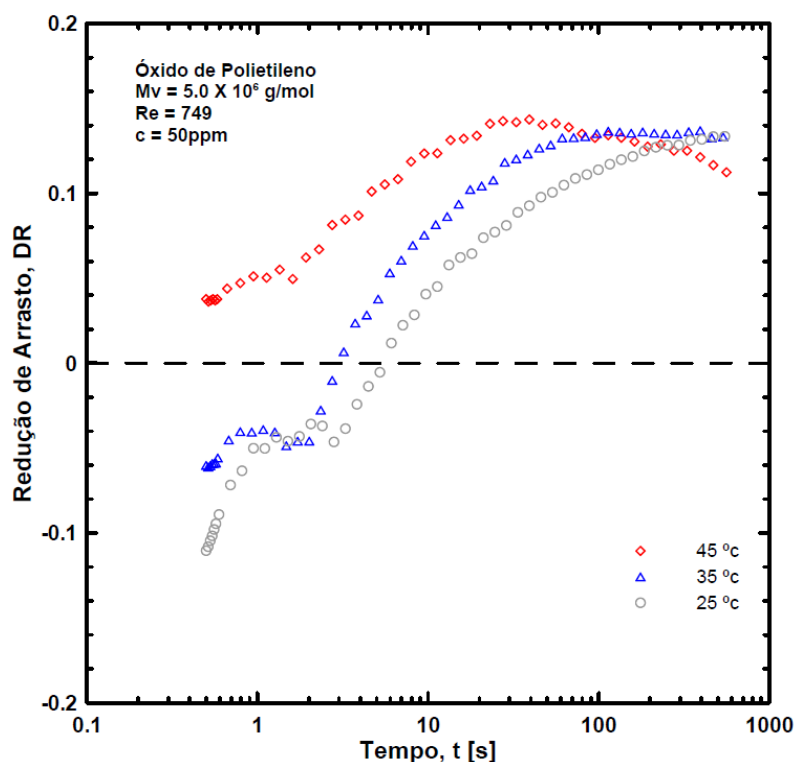


Figura 3.11 – Efeito da temperatura na redução de arrasto para amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm.

A Figura 3.11 mostra claramente que o aumento de arrasto inicial é menor em maiores temperaturas. Nessas condições o tempo de desenvolvimento também

diminui, como observam Pereira e Soares (2012). Sabe-se que o aumento da temperatura provoca o aumento do raio de giração das macromoléculas, ou seja, ficam naturalmente mais esticadas. Por isso, menos energia é absorvida ao esticarem inicialmente, o que produz um aumento de arrasto menor e torna o processo de iniciar a redução de arrasto mais rápido. Como suposto anteriormente, os efeitos observados nos testes com moléculas mais expandidas, devido ao aumento da temperatura, são similares àqueles observados na Figura 3.9. Isso fortalece a hipótese de que, uma vez esticadas, as moléculas de PEO não voltam se enovelar, apenas encolhem. A Figura 3.11 mostra, ainda, que DR_{\max} é uma função crescente da temperatura, como reportam Sohn et al. (2001). Segundo Brostow (2008), com o aumento do raio de giração as macromoléculas percorrem maiores volumes de solvente, permitindo a supressão de maior quantidade de vórtices.

Uma vez que a degradação polimérica não é importante nos primeiros instantes do escoamento (Figura 3.9), supõe-se que, em polímeros flexíveis, DR_{\max} é atingida quando a interação cíclica entre as macromoléculas e as estruturas turbulentas do escoamento, proposta por Dubief et al. (2004), atinge o regime permanente. Essa interação mostra-se mais complexa à medida que se aumenta a concentração (Figura 3.6 e Figura 3.7), a elasticidade do polímero (Figura 3.8) e o tamanho das macromoléculas (Figura 3.10), tornando o tempo de desenvolvimento mais longo. Nessas condições o aumento de arrasto inicial é maior, devido à maior quantidade de energia absorvida pelas macromoléculas ao esticarem, por outro lado, maiores níveis de redução de arrasto são atingidos. Outro ponto importante que deve ser considerado é o estado de conformação molecular na solução em repouso. Os resultados apresentados na Figura 3.11 e na Figura 3.9 indicam que moléculas mais enoveladas absorvem mais energia ao esticarem e demandam mais tempo para interagirem de forma permanente com as estruturas turbulentas do escoamento.

3.2 Água do mar sintética como solvente

Nesta seção são apresentados os resultados da redução de arrasto na presença de sal sintético do mar. Utilizam-se nas análises PEO, com duas massas moleculares diferentes, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e $M_v = 6,0 \times 10^5$ g/mol, PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol. Os dois primeiros são conhecidos como polímeros flexíveis, enquanto o último é considerado rígido. São avaliadas duas concentrações diferentes de sal sintético do mar na água deionizada, 3,5% em peso (AMS), como nos experimentos realizados por Elbing et al. (2009), e 10% em peso (AMS 10%).

3.2.1 Fator de atrito de Fanning

A Figura 3.12 ilustra, em coordenadas de Prandtl-von Karman, a dependência do fator de atrito de Fanning em relação ao número de Reynolds em amostras de diferentes concentração e a massa molecular de PEO com e sem sal sintético do mar. No teste o rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos e a temperatura é mantida fixa em 25°C.

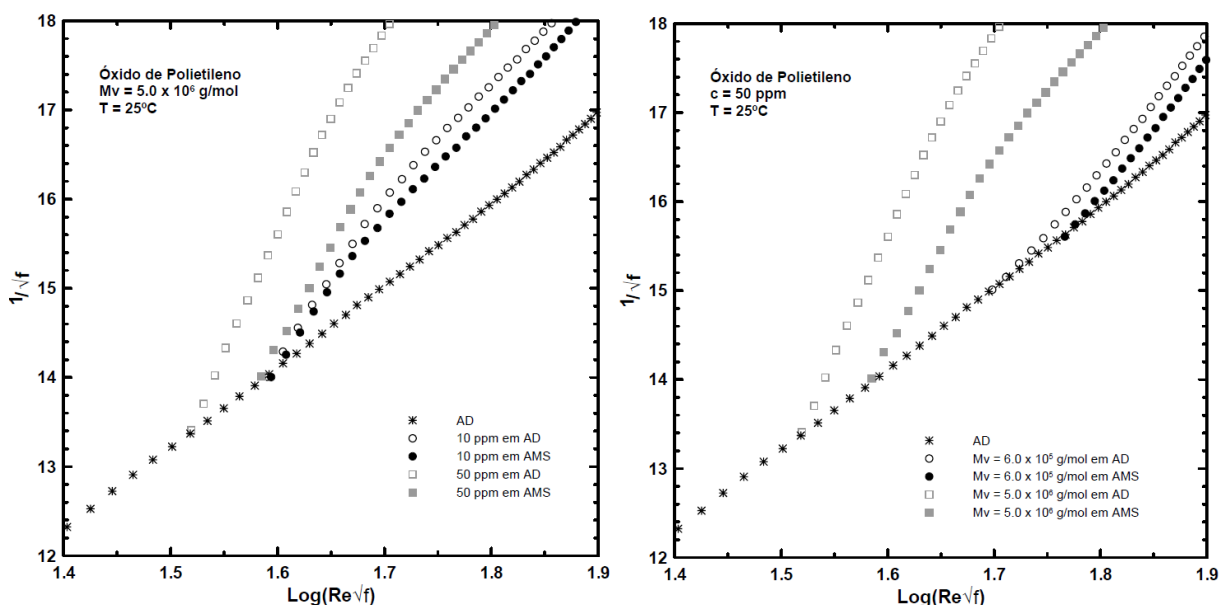


Figura 3.12 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. Influência da salinidade marinha em amostras de PEO com diferentes concentrações e massas moleculares.

Verifica-se que o aumento da concentração, c , e da massa molecular, M_v , antecipam o início da redução de arrasto. Além disso, a redução do fator de atrito se

torna mais evidente em soluções mais concentradas ou com maior massa molecular, como em outros trabalhos (Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Burger e Chorn (1980), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012)). Observa-se também um significativo efeito da salinidade marinha no comportamento do fator de atrito. Em todas as soluções com sal sintético do mar, o início da redução de arrasto ocorre mais tarde, ou seja, em maiores números de Reynolds, assim como observam Elbing et al. (2009) e Kamel et al. (2009). Na solução mais concentrada, $c = 50\text{ppm}$, e na de maior massa molecular, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, a influência da salinidade é mais evidente. A influência da salinidade marinha no fator de atrito também é analisada em soluções com diferentes concentrações de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, e XG, $M_v = 2,0 \times 10^5 \text{ g/mol}$, como mostra a Figura 3.13.

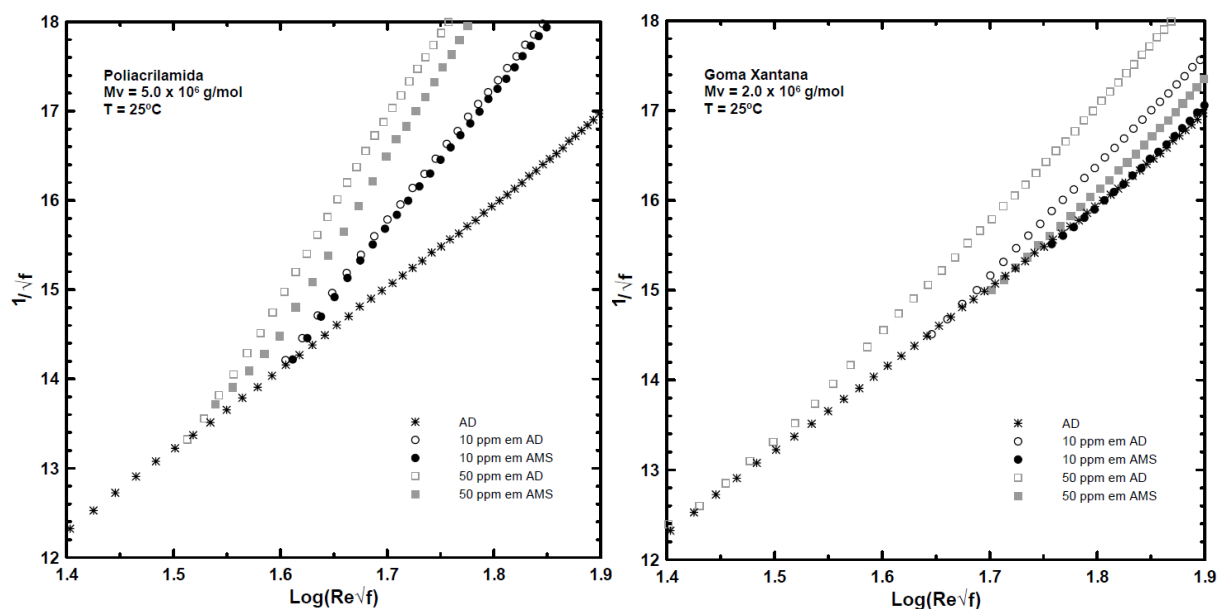


Figura 3.13 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. Influência da salinidade marinha em amostras de PAM e XG com diferentes concentrações.

Similar às observações feitas para o PEO, nota-se que nas soluções de PAM o aumento de c antecipa o início da redução de arrasto e torna a redução do fator de atrito mais evidente, como verificado em trabalhos anteriores (Moussa e Tiu (1994), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012)). O mesmo efeito é observado nas soluções de XG, porém a redução do fator de atrito é menos pronunciada que nos outros dois polímeros, PEO e PAM. Tal efeito indica que o aumento do número de Reynolds não tem grande influência na redução de arrasto da XG. O comportamento do fator de atrito das soluções de PAM com sal sintético do mar não apresenta

variação significativa das soluções sem sal, entretanto é possível notar um pequeno atraso do início da redução de arrasto. Por outro lado o comportamento das soluções de XG com água do mar sintética apresenta uma grande diferença daquele sem sal. O início da redução de arrasto é drasticamente atrasado e a redução do fator de atrito é muito pequena. Na solução de menor concentração, $c = 10$ ppm, a redução de arrasto mostra-se praticamente nula. Hunston e Zakin (1980) relatam que o início da redução de arrasto ocorre antes quando o polímero está dissolvido em um bom solvente. Possivelmente o sal sintético do mar torna a água deionizada um mau solvente para o PEO e para a XG, em contra partida pouca influência tem na solubilização da Poliacrilamida.

Para enriquecer a análise, ilustra-se na Figura 3.14 a dependência do fator de atrito de Fanning em relação à concentração de sal sintético do mar em amostras de PEO e PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, todas com 50 ppm. Nota-se que as soluções com maior concentração de sal sintético do mar (AMS 10%, 10% em peso de sal sintético do mar) promovem maior atraso do início da redução de arrasto e tornam a redução do fator de atrito ainda menos evidente. Entretanto a maior influência é observada apenas nas soluções de PEO. A Poliacrilamida parece não sofrer grande influência do sal marinho sintético e a XG, que já havia perdido suas características de redução de arrasto, na presença de mais sal sintético, não mostrou grandes alterações daquelas percebidas anteriormente.

Analisando os resultados dos três polímeros, nota-se que a redução do fator de atrito é mais pronunciada nas soluções de PEO e menos evidente nas soluções de XG. Nas soluções de PEO e PAM as curvas de diferentes concentrações se afastam uma das outras com o aumento do número de Reynolds. Segundo Virk et al. (1997), esse comportamento está relacionado a polímeros do tipo "A" de conformação enovelada, que necessitam de um nível específico de turbulência para que suas macromoléculas sejam esticadas e a redução do fator de atrito ocorra. Em contra partida, observa-se um comportamento diferente da redução do fator de atrito nas soluções de diferentes concentrações de XG. Após o início da redução de arrasto as curvas se tornam paralelas entre si, com inclinações próximas a da curva da água deionizada (AD), como observam Bewersdorff e Singh (1988), Bewersdorff e Berman (1988), Sohn et al. (2001), Virk (1975) e Jaafar et al. (2009). Tal comportamento, de

acordo com Virk et al. (1997), é tipicamente associado a polímeros de cadeia esticada (rígidos), classificados como polímeros do tipo “B”. De acordo com Gasljevic et al. (2001), possivelmente as moléculas de um polímero que exibe comportamento do tipo “B” se encontram totalmente esticadas após o início da redução de arrasto e, conseqüentemente, um aumento de frequência turbulenta não resulta em mudanças em sua configuração molecular. Essa observação sugere que o número de Reynolds tem pouca influência na redução de arrasto da XG, assim como observado nos experimentos anteriores.

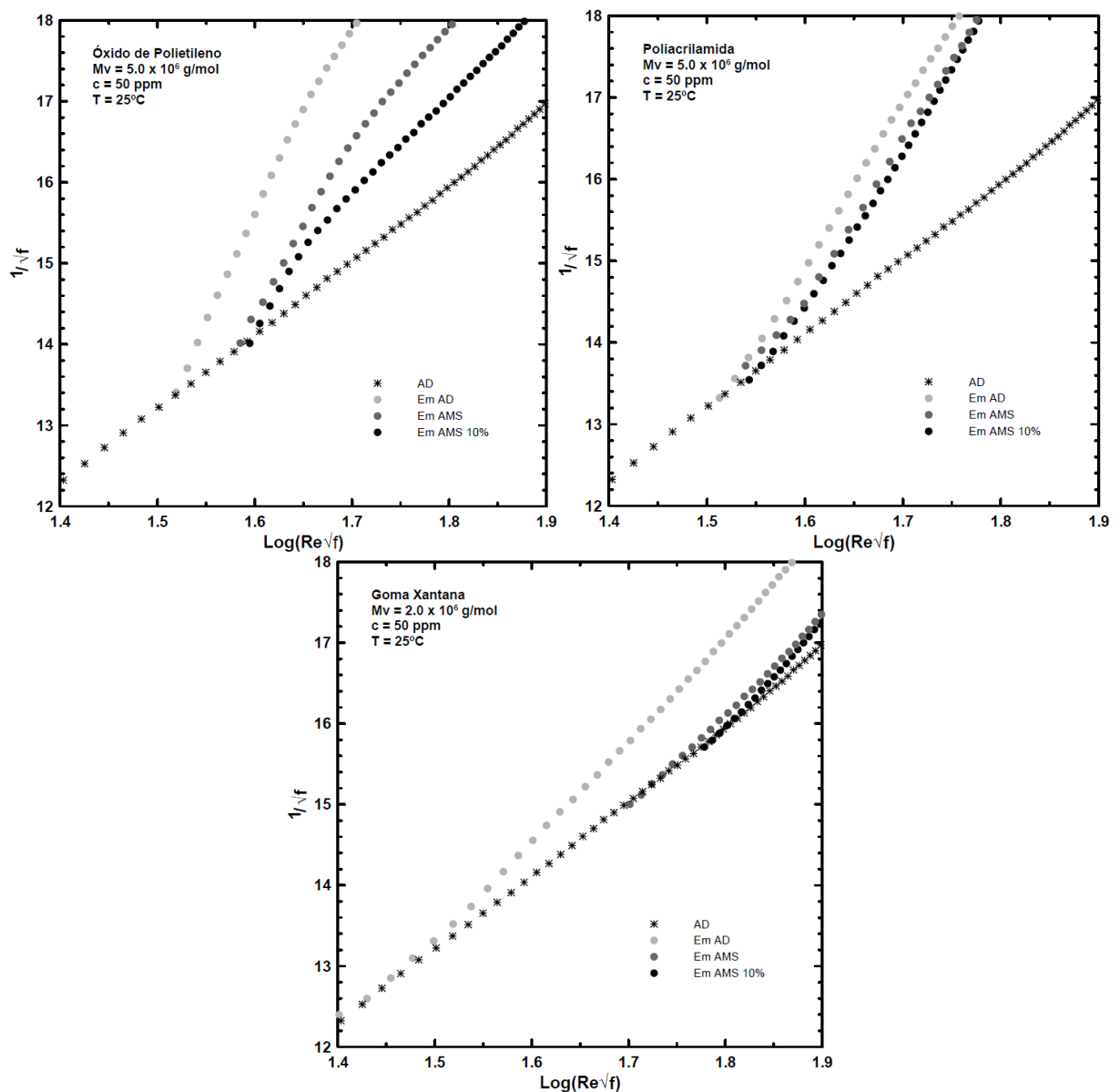


Figura 3.14 – Fator de atrito de Fanning em coordenadas de Prandtl-von Karman. Influência da concentração da salinidade marinha em amostras de PEO, PAM e XG.

3.2.2 Redução de arrasto em função do tempo

A Figura 3.15 ilustra a variação da redução de arrasto com o tempo em diferentes números de Reynolds para soluções de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm, com e sem sal sintético do mar. A temperatura dos testes é mantida fixa em 25°C.

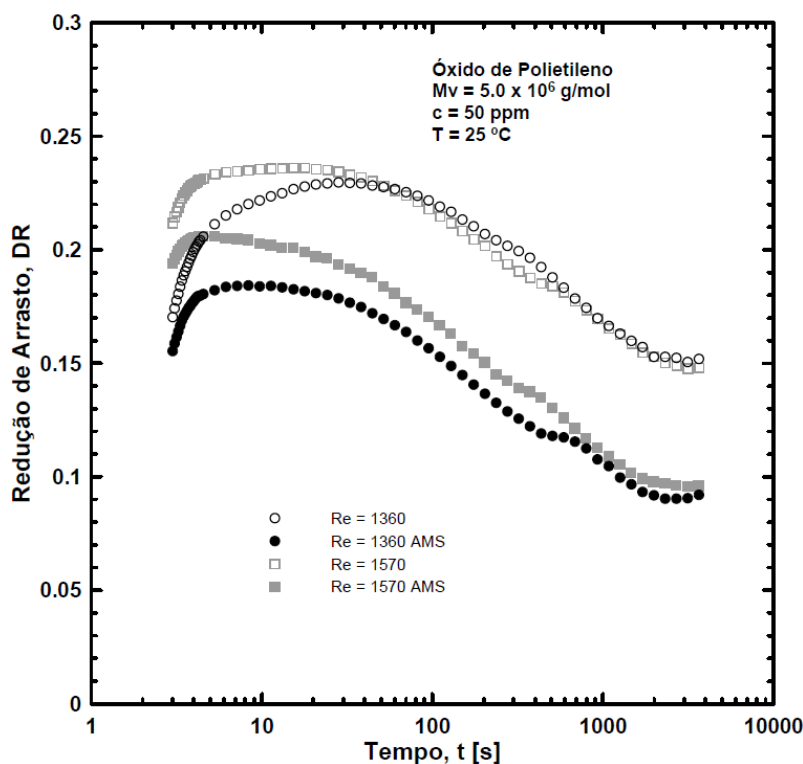


Figura 3.15 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.

Nota-se que em maiores números de Reynolds o tempo necessário para se atingir DR_{\max} , tempo de desenvolvimento, t_d , é menor, como verificado por Pereira e Soares (2012). Verifica-se também que DR_{\max} é maior em maiores Re , mesmo comportamento reportado por Kalashnikov (1998), Sohn et al.(2001) e Pereira e Soares (2012). A máxima redução de arrasto é mantida por certo período de tempo, denominado de tempo de resistência, t_r (Pereira e Soares (2012)). Após esse período DR começa diminuir, devido á degradação polimérica, até atingir um valor assintótico DR_{assnt} . A partir daí a cisão macromolecular cessa e uma massa molecular média é atingida, como observam Choi et al. (2000), Nakken et al. (2001) e Vanapalli et al. (2005). É importante destacar o longo período de tempo necessário para que as moléculas se quebrem, comparado aos tempos de estiramento e

relaxação do polímero. Elbing et al. (2011) argumentam que o tempo necessário para se atingir o estado permanente de distribuição de massa molecular é relativamente longo, pois somente uma pequena parcela de macromoléculas estica e quebra a cada instante de tempo. Como resultado disso, o tempo para que a maior parte das moléculas seja degradada é consideravelmente maior que o tempo de estiramento de cada macromolécula.

Em relação ao efeito da salinidade marinha, a Figura 3.15 mostra uma grande influência do sal sintético do mar na curva de redução de arrasto do PEO. Como verificado na curva do fator de atrito, a redução de arrasto observada é menor nas soluções com sal sintético do mar, os mesmos efeitos são notados por Elbing et al. (2009) e Kamel et al. (2009). Verifica-se também que o tempo de resistência, t_r , e DR_{assnt} são menores nas soluções com água do mar sintética, indicando que a degradação polimérica é mais acentuada nessas condições. Hershey e Zakin (1967) propõem que em bons solventes as macromoléculas se expandem mais livremente na solução, possibilitando maior redução de arrasto, já em maus solventes as moléculas do polímero ficam mais retraídas. Zakin e Hunston (1978) verificam que em um mau solvente, a degradação polimérica é mais rápida do que em um bom solvente. Fazendo uma analogia a tais observações, possivelmente a adição de sal sintético do mar, nessa concentração, piora as características da água deionizada como solvente para o óxido de polietileno.

A variação da redução de arrasto com o tempo em diferentes números de Reynolds também é avaliada em soluções de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm, e XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm, com e sem sal sintético do mar. Os resultados são ilustrados na Figura 3.16 e na Figura 3.17.

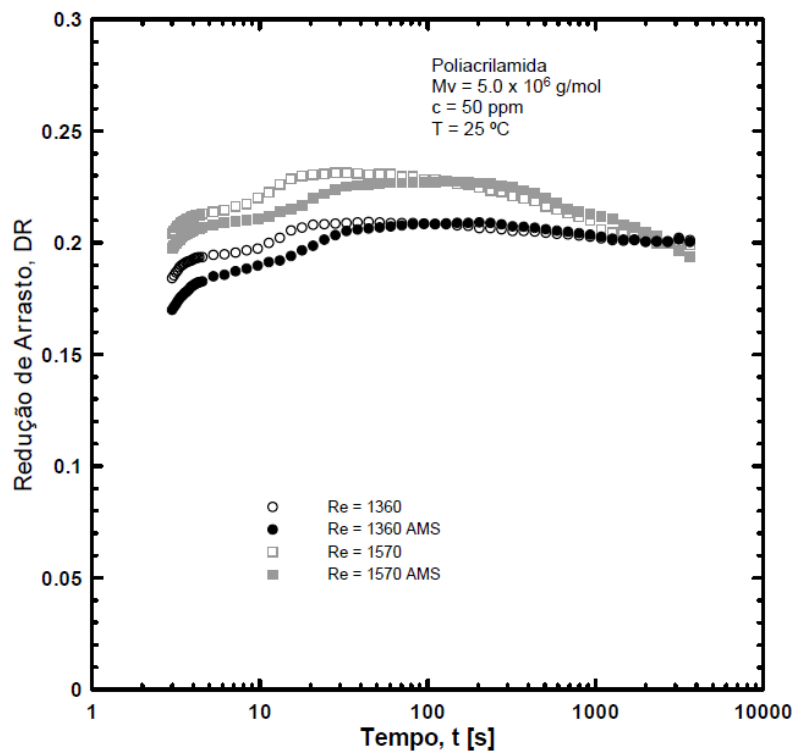


Figura 3.16 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.

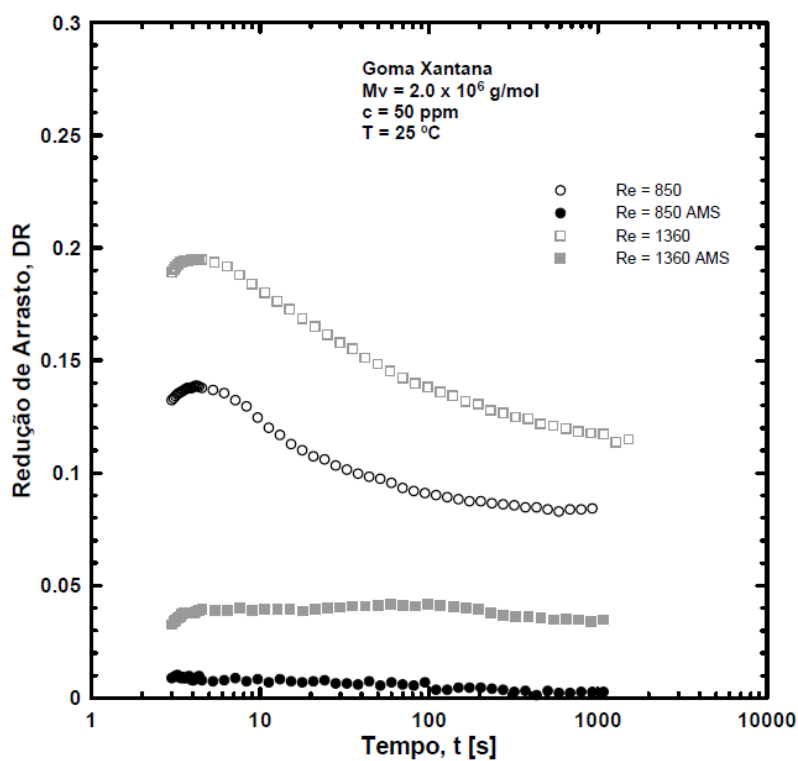


Figura 3.17 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto de amostras de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.

O desenvolvimento da redução de arrasto ao longo do tempo na PAM e na XG tem grande semelhança com aquele observado nos testes com soluções de PEO. A máxima redução de arrasto, que é uma função crescente do número de Reynolds, é mantida por certo período, a partir do qual diminui até atingir o valor assintótico. Entretanto na XG o tempo de resistência, t_r , aparenta ser mais curto que nos demais polímeros. Como percebido anteriormente pelas curvas de fator de atrito, a redução de arrasto na Poliacrilamida não sofre grande influência da salinidade marinha. Por outro lado, o efeito do sal sintético do mar na Goma Xantana é muito mais evidente. A máxima redução de arrasto tem uma brusca queda, tornando praticamente nula no teste com $Re=850$. Nota-se uma grande diferença na forma das curvas da XG, nas quais o tempo de desenvolvimento, t_d , o tempo de resistência, t_r , e o tempo de assíntota, t_a , claramente percebidos nas soluções sem sal sintético do mar, não são mais observados. Aparentemente a redução de arrasto, nas soluções de XG com sal sintético do mar, parte de DR_{assnt} . Esses efeitos podem ser melhor analisados em soluções com diferentes concentrações, como ilustra a Figura 3.18, na qual são tentadas soluções PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, com e sem sal sintético do mar em número de Reynolds fixo (1360).

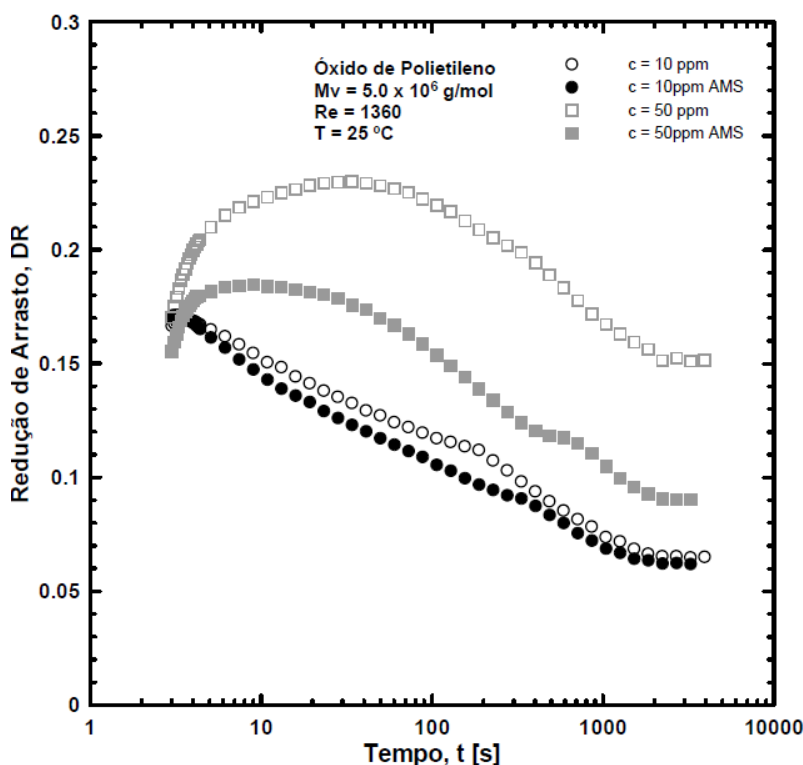


Figura 3.18 – Efeito da concentração de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, em amostras com e sem sal.

Verifica-se que DR_{\max} e o tempo de desenvolvimento são funções crescentes da concentração. Uma vez que o número de moléculas aumenta, uma maior quantidade de energia é removida do escoamento médio inicialmente para esticá-las, o que provoca maior quantidade de distúrbios no escoamento. Por isso é preciso mais tempo para que o mecanismo cíclico de interação entre macromoléculas e estruturas turbulentas atinja um regime permanente. Efeito semelhante é observado por Somandepalli et al. (2010) em uma análise experimental da redução de arrasto sobre placas planas. Os autores observam que a redução de arrasto máxima é atingida a distâncias maiores do ponto de injeção quanto maior a concentração da solução. Nota-se também que maiores níveis de redução de arrasto são atingidos à medida que o número de macromoléculas aumenta, como verificado em trabalhos anteriores (Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Burger e Chorn (1980), Moussa e Tiu (1994), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012)). Nota-se também que o período no qual DR sustenta seu valor máximo, t_r , é maior nas soluções mais concentradas, nas quais DR_{assnt} também assume valores mais altos. Pereira e Soares (2012) sugerem que esse comportamento esteja associado a menor degradação nas soluções mais concentradas, devido a dois efeitos. Primeiramente, segundo Elbing et al. (2011) as macromoléculas são esticadas e degradadas gradualmente, por isso o aumento da concentração eleva o número de moléculas disponíveis para sustentar a supressão dos vórtices por maior tempo. O segundo motivo está relacionado ao aumento de viscosidade extensional decorrente do aumento de c , como argumentam Merrill e Horn (1984). À medida que a viscosidade extensional aumenta, a taxa de deformação extensional diminui, diminuindo os esforços sobre cada macromolécula e, por conseguinte, reduzindo as cisões. Dessa forma, o aumento da concentração retarda o processo de degradação, tendência confirmada por Paterson e Abernathy (1970), Moussa e Tiu (1994), Sohn et al. (2001). Verifica-se, ainda, que a influência da salinidade marinha é menos acentuada na solução menos concentrada de PEO, $c = 10$ ppm. Admitindo que quanto menor a quantidade de macromoléculas, menores são os efeitos da redução de arrasto, espera-se que a salinidade marinha tenha menor influência nas soluções menos concentradas, assim como verificam Elbing et al. (2009). A Figura 3.19 e a Figura 3.20 mostram a variação da redução de arrasto com o tempo em

soluções de diferentes concentrações de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, com e sem sal sintético do mar.

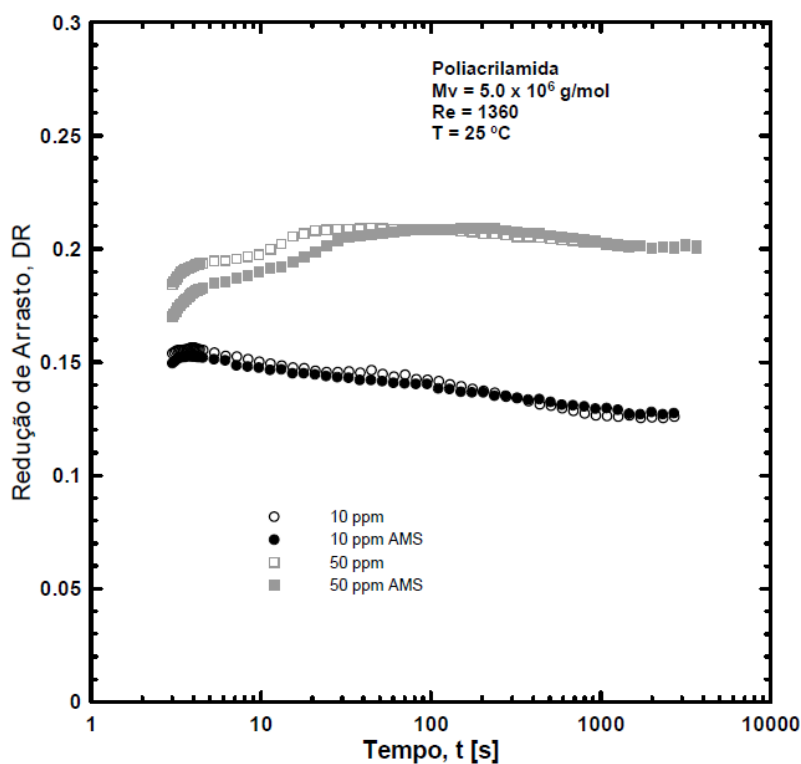


Figura 3.19 – Efeito da concentração de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, em amostras com e sem sal.

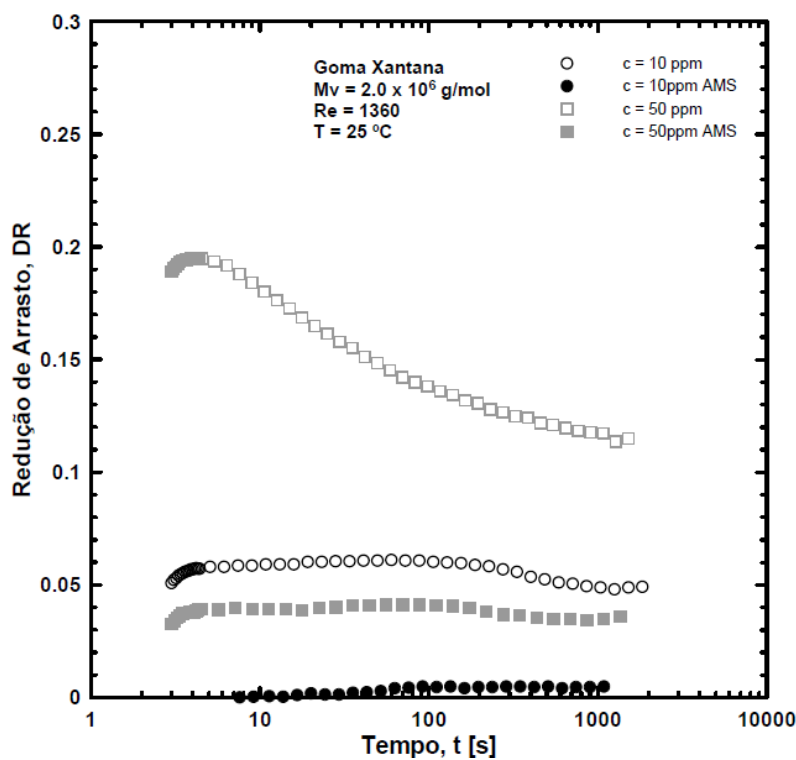


Figura 3.20 – Efeito da concentração de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, em amostras com e sem sal.

O efeito da concentração de PAM na redução de arrasto ao longo do tempo tem grande semelhança com aquele observado nos testes com soluções de PEO. A máxima redução de arrasto, o tempo de resistência e DR_{assnt} são funções crescentes de c . Nota-se também que o efeito da salinidade marinha é ainda menor na solução de PAM menos concentrada, $c = 10\text{ppm}$. Por outro lado, as curvas de DR da XG não guardam muita semelhança com as curvas dos demais polímeros. Observa-se que a solução de XG com menor concentração, $c = 10\text{ ppm}$, apresenta uma perda de eficiência menor que aquela da solução de 50 ppm. Nota-se também que DR_{\max} é mantida por mais tempo na solução menos concentrada ($t_r = 90\text{s}$). Tais observações, em relação à perda de eficiência com o aumento da concentração em soluções XG, vão de encontro às verificadas nos outros polímeros, PEO e PAM. Esse mesmo efeito é observado nas soluções com sal sintético do mar. Nota-se um nível muito baixo de redução de arrasto ($DR < 0,05$) e nenhuma perda de eficiência.

A Figura 3.21 mostra a variação da redução de arrasto com o tempo em soluções de diferentes massas moleculares de PEO, $c = 50\text{ppm}$, com e sem sal sintético do mar.

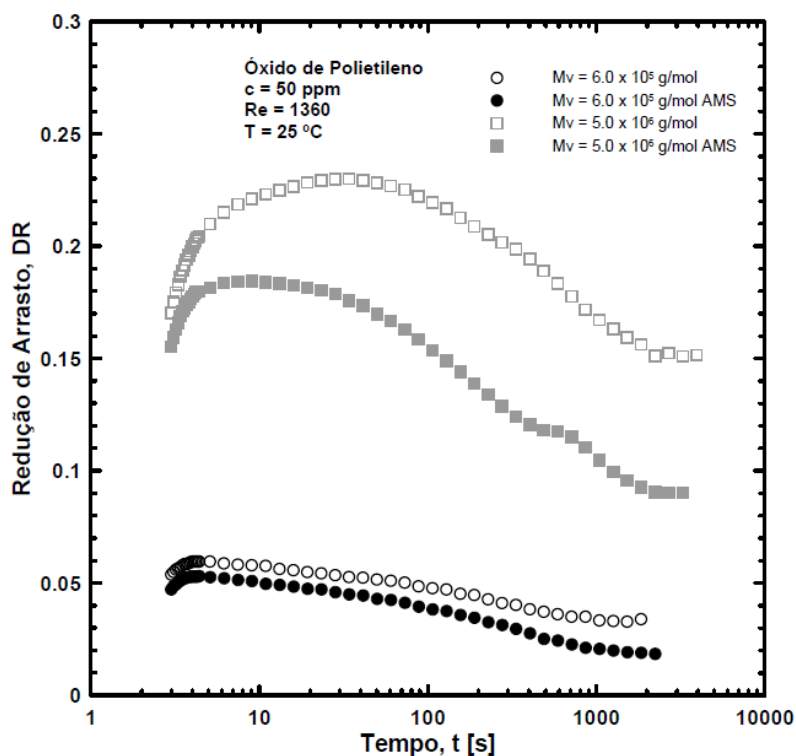


Figura 3.21 – Efeito da massa molecular na redução de arrasto de amostras de PEO com e sem sal sintético.

Nota-se que DR_{\max} , o tempo de desenvolvimento e o tempo de resistência são maiores nas soluções de maiores massas moleculares, assim como observado para o efeito da concentração de polímero. Quando o tamanho das moléculas aumenta, uma maior quantidade de energia é removida do escoamento médio inicialmente para esticá-las, o que provoca maior quantidade de distúrbios no escoamento, tornando o tempo para sincronização das interações entre polímeros e estruturas turbulentas maior. Como as moléculas maiores ocupam maiores espaços no escoamento, elas podem suprimir vórtices maiores e em maior quantidade. Dessa forma DR_{\max} é uma função crescente de M_v , como reportando por Hershey e Zakin (1967), Virk et al. (1967), Kalashnikov (1998), Vanapalli et al. (2005) e Pereira e Soares (2012). Supõe-se que polímeros de maior tamanho devam sofrer maior número de fragmentações para que se verifique uma significativa perda de eficiência. O processo de degradação nessas condições é mais lento, como verificam Moussa e Tiu (1994), tornando t_r maior. Verifica-se ainda que a influência da salinidade marinha é menos acentuada na solução com menor massa molecular, $M_v = 6,0 \times 10^5$ g/mol.

No intuito de se compreender o efeito da concentração do sal sintético do mar na variação da redução de arrasto com o tempo, é ilustrado na Figura 3.22 a variação de DR em testes com diferentes soluções de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm em diferentes concentrações de sal (AMS, 3,5% em peso de sal sintético do mar, e AMS10%, 10% em peso).

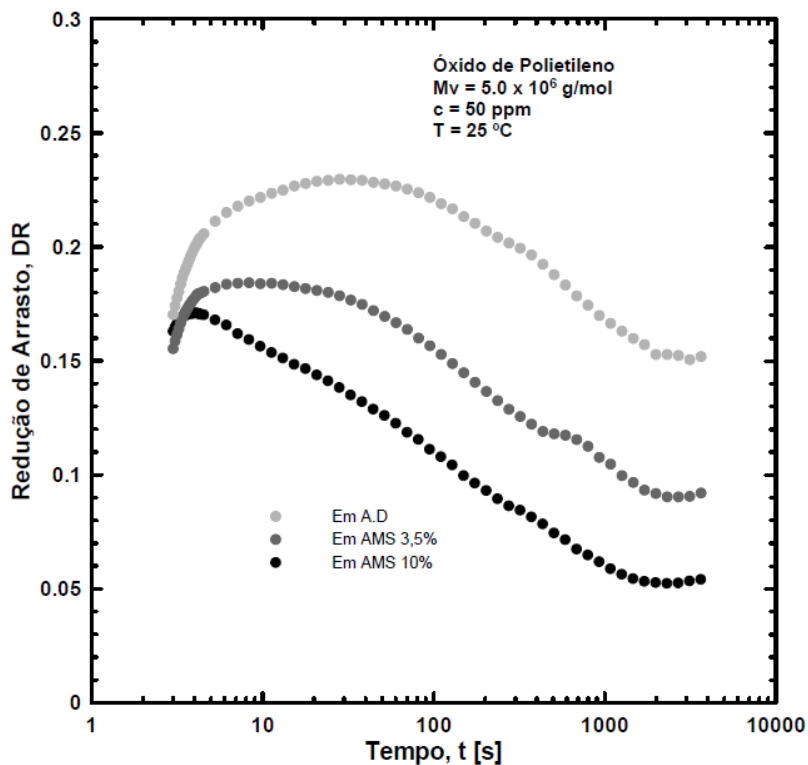


Figura 3.22 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.

Nota-se uma grande influência da concentração do sal sintético do mar na curva de redução de arrasto do PEO. Como verificado nas curvas do fator de atrito, a redução de arrasto observada é menor nas soluções com sal sintético do mar, tendência confirmada por Elbing et al. (2009) e Kamel et al. (2009). Nota-se também que o tempo de resistência, t_r , e DR_{assnt} diminuem à medida que a concentração de sal sintético do mar aumenta, indicando que a degradação polimérica é mais acentuada nessas condições. Tais resultados fortalecem a hipótese de que a adição de sal sintético do mar, nessas concentrações, piora as características da água deionizada como solvente para o Óxido de Polietileno.

As mesmas concentrações de sal sintético do mar também são utilizadas para verificar a variação da redução de arrasto com o tempo em soluções de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm, como mostram a Figura 3.23 e a Figura 3.24.

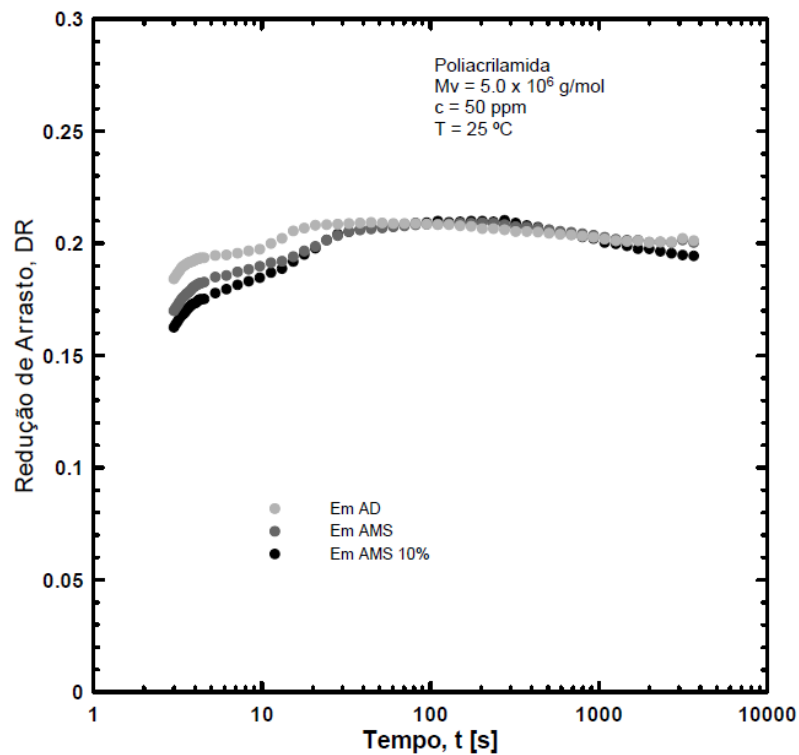


Figura 3.23 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto de amostras de PAM, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$.

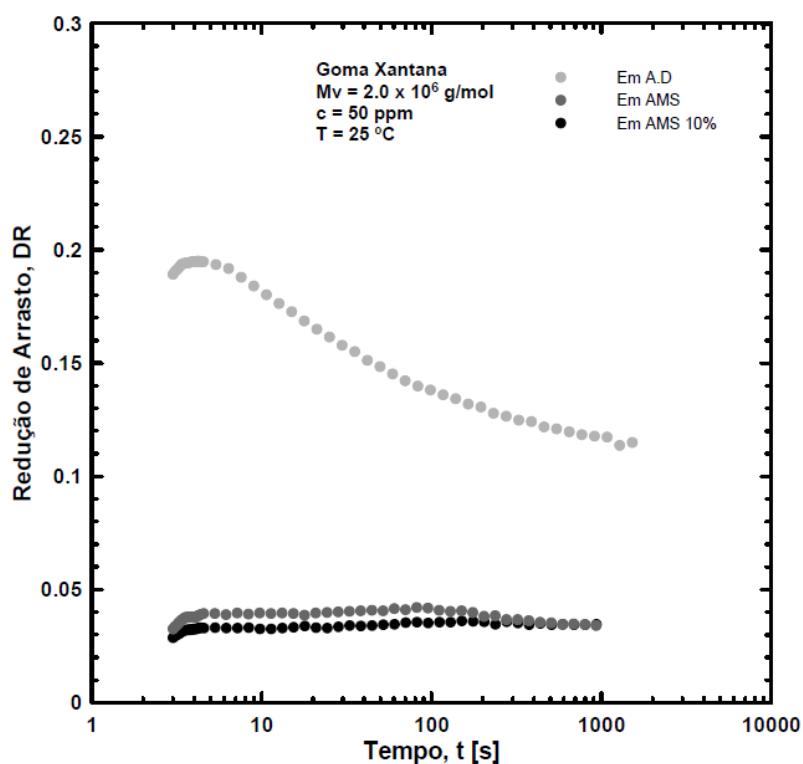


Figura 3.24 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto de amostras de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$.

Verifica-se que o aumento da concentração de sal sintético do mar na solução de PAM não provoca alterações significativas na curva da redução de arrasto em função do tempo. Por outro lado, o efeito da concentração do sal sintético do mar na Goma Xantana é muito evidente. A máxima redução de arrasto tem uma brusca queda (de 0,20 para 0,04) quando solubilizada em AMS (3,5% em peso de sal sintético do mar), porém nenhuma alteração significativa é notada quando a concentração de sal sintético do mar é aumentada para 10% (AMS 10%, 10% em peso de sal sintético do mar). Nota-se claramente uma grande diferença entre as curvas com e sem sal sintético. O tempo de desenvolvimento, t_d , o tempo de resistência, t_r , e o tempo de assíntota, t_a , claramente percebidos nas soluções sem sal sintético do mar, não são mais observados. Aparentemente a redução de arrasto, nas soluções de XG com sal sintético do mar, parte de DR_{assnt} .

Após as análises feitas anteriormente sobre os efeitos de cada polímero na redução de arrasto, fica claro que as variáveis estudadas, Re , c e concentração do sal sintético do mar, desempenham um papel muito diferente sobre a redução de arrasto da Goma Xantana. Na tentativa de compreender a razão principal para tal diferença, alguns testes extras são feitos. O resultado é mostrado na Figura 3.25, em que DR , é apresentado para três amostras de XG, $c = 50\text{ppm}$, previamente cisalhadas, em que o número de Reynolds e temperatura são mantidos fixos. As taxas de cisalhamento utilizadas para misturar as soluções são mantidas abaixo do mínimo necessário para iniciar as instabilidades do escoamento, ou seja, as amostras são misturadas em regime laminar, em que, supostamente, a degradação não desempenha um papel importante. As amostras são pré-cisalhadas por 900 segundos.

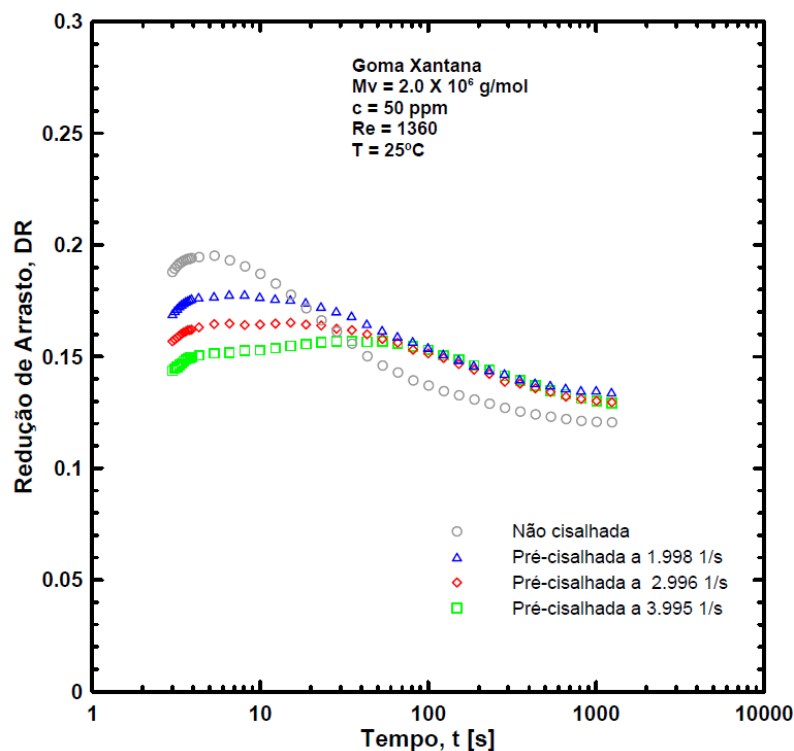


Figura 3.25 – Efeito do pré-cisalhamento da XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto.

Observa-se uma grande influência do pré-cisalhamento na curva de redução de arrasto: DR_{\max} claramente cai de 0,20 para 0,15 (25% de perda de eficiência). A primeira curva (círculos cinza) é obtida utilizando a solução original (não cisalhada), enquanto que a última (quadrados verdes) é de uma amostra previamente misturada por 900 segundos em $\dot{\gamma} = 3.995$ 1/s. Pode-se argumentar que as amostras não estão totalmente misturadas, provocando a queda de DR_{\max} simplesmente por um aumento da viscosidade após a mistura. Em função disso, são medidas as viscosidades cisalhantes de amostras não misturadas com diferentes tempos de vida e comparadas com a de uma amostra previamente cisalhada (Figura 3.26). Nesses testes utilizam-se as amostras de Goma Xantana, $c = 50$ ppm, com diferentes tempos de vida (72h e 576h). O rotor é gradualmente acelerado de 0 a 3000 rpm ao longo de dez minutos e a temperatura de teste é fixada em 25°C .

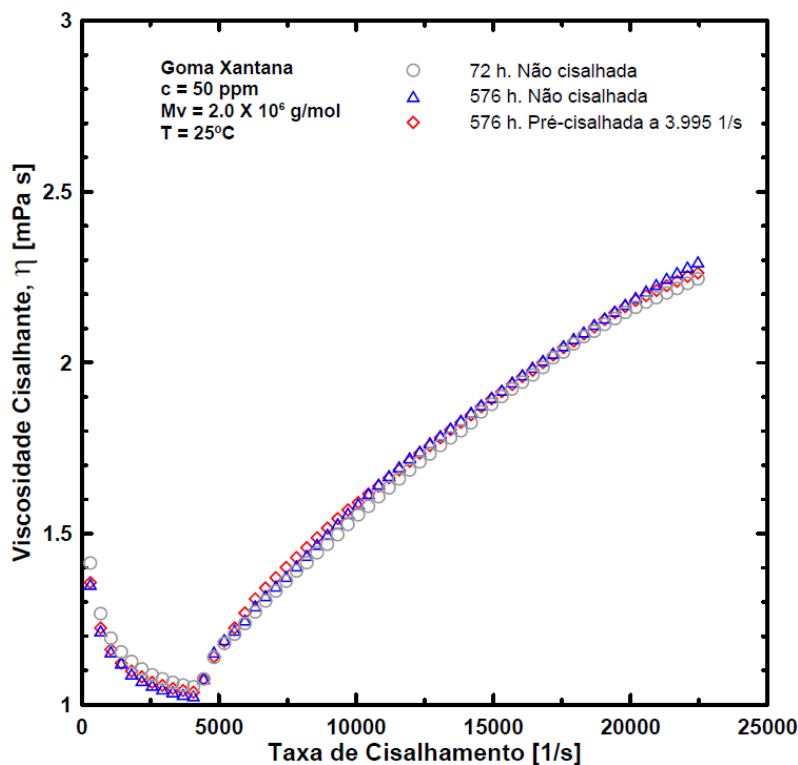


Figura 3.26 – Efeito do pré-cisalhamento da XG, $M_v = 2,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, na viscosidade cisalhante.

Verifica-se que os resultados são muito próximos, indicando que nem o período de tempo de diluição e nem a mistura provocada pelo pré-cisalhamento causam mudanças significativas na viscosidade, ou seja, desse ponto de vista, as soluções são muito bem misturadas. Como extensamente relatado, a principal causa de um decréscimo da eficiência é a cisão molecular (Merrill e Horn (1984), Horn e Merrill (1984), Paterson e Abernathy (1970), Moussa e Tiu (1994), Vanapalli et al. (2005)). No entanto, supostamente não ocorre em escoamentos laminares, uma vez que as moléculas apenas giram em vez de serem esticadas. Um escoamento extensional é necessário para quebrar uma molécula mecanicamente, como reportado por Pereira e Soares (2012). Mais uma razão para eliminar a degradação é o fato de que a perda de eficiência de DR_{\max} é menos pronunciada em concentrações elevadas, ou seja, o aumento de concentração torna a solução mais forte. Os resultados obtidos com soluções de PEO e de PAM, além de outros da literatura (Paterson e Abernathy (1970), Moussa e Tiu (1994), Sohn et al.(2001) e Pereira e Soares (2012)), confirmam essa afirmação. Com base nessa hipótese, supõe-se que essa perda de eficiência não está relacionada a qualquer degradação da molécula.

Segundo Morris (1977) e Norton et al. (1984), em soluções de temperatura moderada e baixa salinidade, a estrutura molecular da XG apresenta uma conformação ordenada helicoidal e rígida. Supostamente as moléculas de XG provocam redução de arrasto quando assumem essa forma. O polímero pode passar por uma fase de transição de conformação helicoidal-enovelada em função das condições de temperatura e salinidade da solução. Em soluções com alta temperatura e/ou alta concentração de sal, a estrutura helicoidal da Goma Xantana é desestabilizada, tornando-se enovelada. Morris (1977), Norton et al. (1984) e Müller et al. (1986) sugerem que as mudanças na conformação desse polissacarídeo estão associadas às alterações na orientação dos trissacarídeos laterais. Tendo em vista tais observações, supostamente a mistura das soluções mais concentradas, mesmo em escoamentos puramente cisalhantes, também provoca uma desestabilização da estrutura helicoidal da XG, devido a interações moleculares. Caso essa hipótese esteja correta, em maiores concentrações, as interações tornam a conformação molecular da XG mais instável. Isso faz sentido ao se observar a Figura 3.20. Em baixas concentrações não se percebe perda de eficiência, mas sim em concentrações elevadas em que a interação molecular é, claramente, mais provável.

Os resultados ilustrados na Figura 3.27 fortalecem a hipótese apresentada. É mostrada a variação da redução de arrasto com o tempo em soluções com e sem sal sintético de XG, $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, $c = 50$ ppm. São testadas amostras não cisalhadas e previamente cisalhadas a 3.995 1/s. Verifica-se claramente que o efeito do pré-cisalhamento não promove alterações na curva de redução de arrasto da solução com sal sintético do mar. Com base nas observações feitas anteriormente, supõe-se, então, que tanto a mistura das soluções mais concentradas quanto a adição de sal sintético do mar, nas concentrações testadas, provocam a desestabilização da estrutura da XG. Uma vez que as macromoléculas assumem a forma enovelada, perdem sua capacidade de reduzir arrasto.

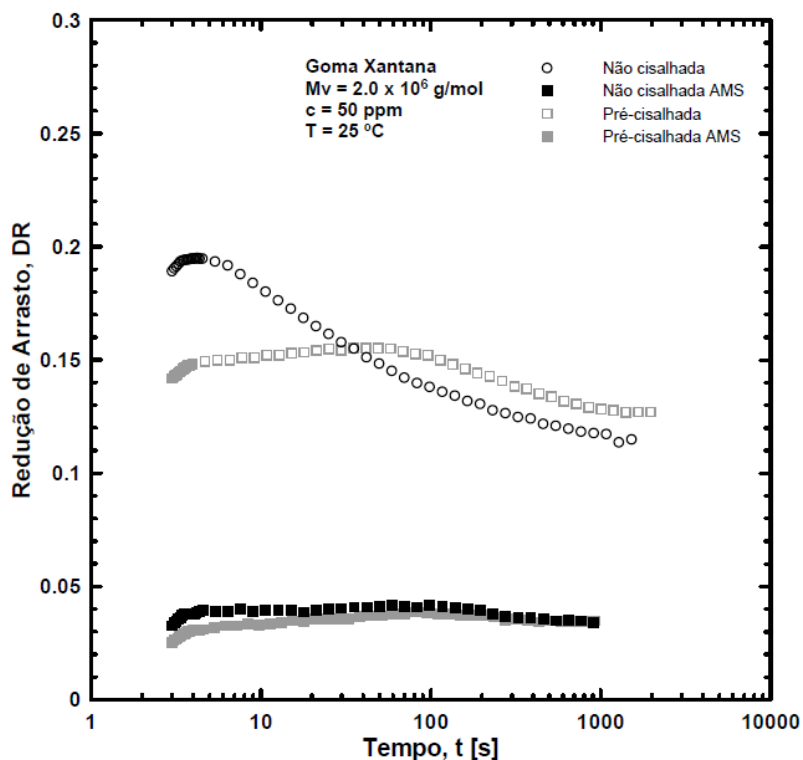


Figura 3.27 – Efeito do pré-cisalhamento da XG, $M_v = 2,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, na redução de arrasto de amostras com e sem sal sintético.

3.2.3 Redução de arrasto relativa em função do tempo

Os resultados obtidos com PEO, que apresentam mais claramente a influência da degradação polimérica, são reorganizados e apresentados na forma de coeficiente de redução de arrasto relativo, definido como $DR' = DR(t)/DR_{\max}$. Esse tipo de análise é feita para facilitar o entendimento dos efeitos da degradação polimérica. Cada curva inicia em $DR' = 1$, reduzindo até DR'_{assnt} , no qual a degradação polimérica cessa. A diferença $1 - DR'_{\text{assnt}}$ indica a perda de eficiência da solução. Na Figura 3.28 ilustra-se a variação da redução de arrasto relativa com o tempo em diferentes números de Reynolds em soluções de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, $c = 50 \text{ ppm}$, com e sem sal sintético do mar. A temperatura dos testes é mantida fixa em 25°C .

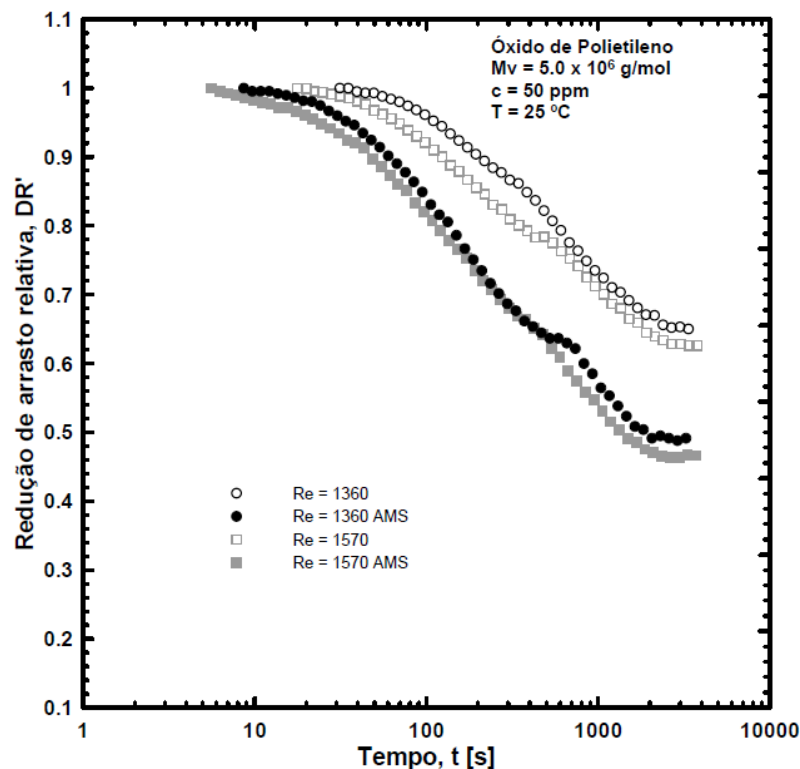


Figura 3.28 – Efeito do número de Reynolds na redução de arrasto relativa de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, 50 ppm, com e sem sal sintético.

Nota-se que a degradação polimérica é maior nos testes com maior número de Reynolds. Resultados semelhantes são observados tanto em experimentos com geometrias rotativas (Minoura et al (1967), Kalashnikov (2002) e Pereira e Soares (2012)), quanto em testes com dutos (Paterson e Abernathy (1970), Moussa e Tiu (1994), Vanapalli et al. (2005) e Elbing, et al (2009)). Através da análise da redução de arrasto relativa, percebe-se que o sal sintético do mar exerce papel importante na degradação polimérica. As soluções de PEO com sal sintético apresentam uma degradação significativamente maior que as outras soluções. Efeito esse difícil de ser notado, quando a análise é feita com base no comportamento do fator de atrito ou da redução de arrasto em função de Re , como fazem Elbing et al. (2009) e Kamel et al. (2009). Tal efeito também é observado em testes com diferentes concentrações de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, com e sem sal sintético do mar, apresentados na Figura 3.29.

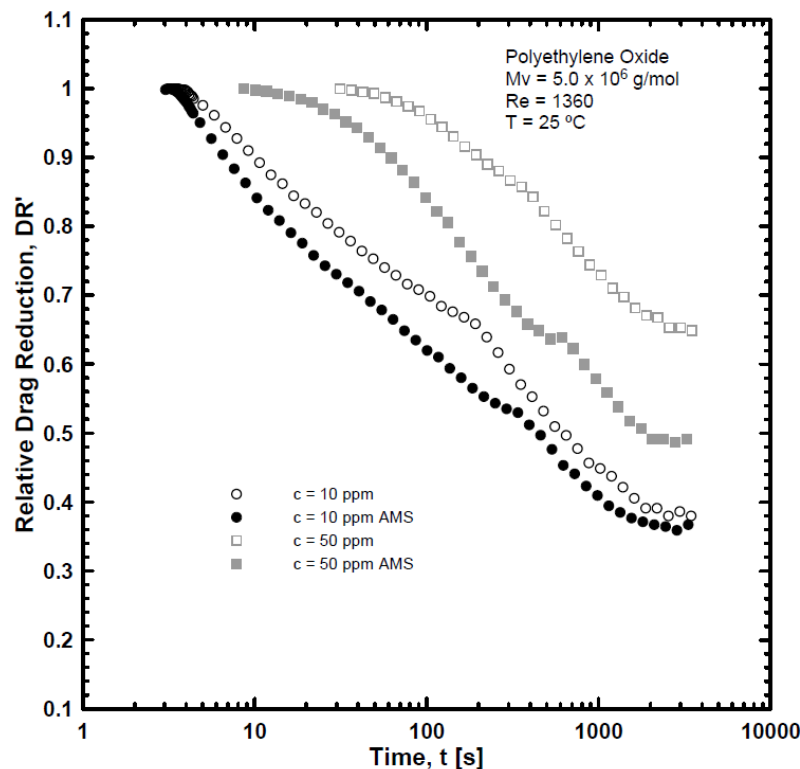


Figura 3.29 – Efeito da concentração de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, na redução de arrasto relativa de amostras com e sem sal sintético.

Verifica-se que o aumento da concentração reduz as cisões poliméricas. Como mencionado anteriormente, o aumento do número de moléculas aumenta a resistência média da solução. A viscosidade extensional da solução aumenta com o aumento da concentração, implicando na redução da taxa de deformação extensional e, conseqüentemente, da degradação. Essa tendência é verificada em diversos trabalhos anteriores (Paterson e Abernathy (1970), Merrill e Horn (1984), Moussa e Tiu (1994), Choi et al.(2000), Vanapalli et al. (2005) e Elbing, et al (2009) e Pereira e Soares (2012)). Nota-se também que a influência da salinidade marinha na redução de arrasto relativa é menos importante na solução menos concentrada, $c = 10$ ppm.

Verifica-se também a variação da redução de arrasto relativa com o tempo em soluções de diferentes massas moleculares de PEO, $c = 50$ ppm, com e sem sal sintético do mar, como mostra a Figura 3.30.

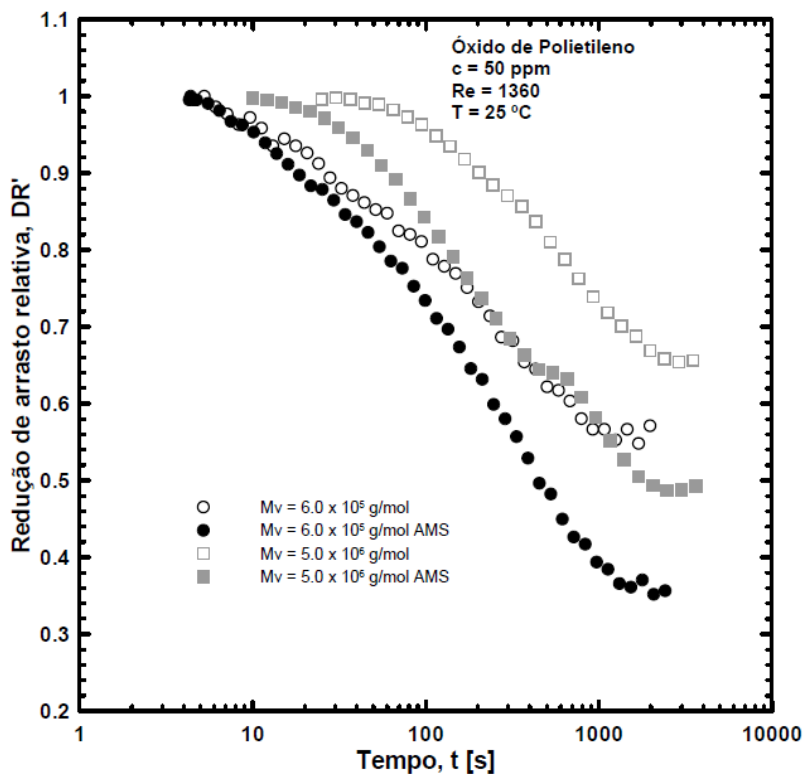


Figura 3.30 – Efeito da massa molecular na redução de arrasto relativa de amostras de PEO com e sem sal sintético.

Nota-se que a degradação polimérica diminui à medida que M_v aumenta. Supõe-se que o aumento de M_v aumente a viscosidade extensional da solução, diminuindo a taxa de deformação extensional e, conseqüentemente, os esforços sobre as macromoléculas. Dessa forma, as cisões moleculares tendem diminuir à medida que M_v aumenta, como observam Sohn et al. (2001) e Pereira e Soares (2012). Nota-se também que a presença de sal sintético do mar intensifica, de maneira semelhante, a degradação polimérica de ambas as soluções com massas moleculares diferentes.

Por último, analisa-se na Figura 3.31 a variação da redução de arrasto relativa com o tempo em soluções de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$, $c = 50\text{ppm}$, com diferentes concentrações de sal sintético do mar (AMS, 3,5% em peso de sal sintético do mar, e AMS10%, 10% em peso).

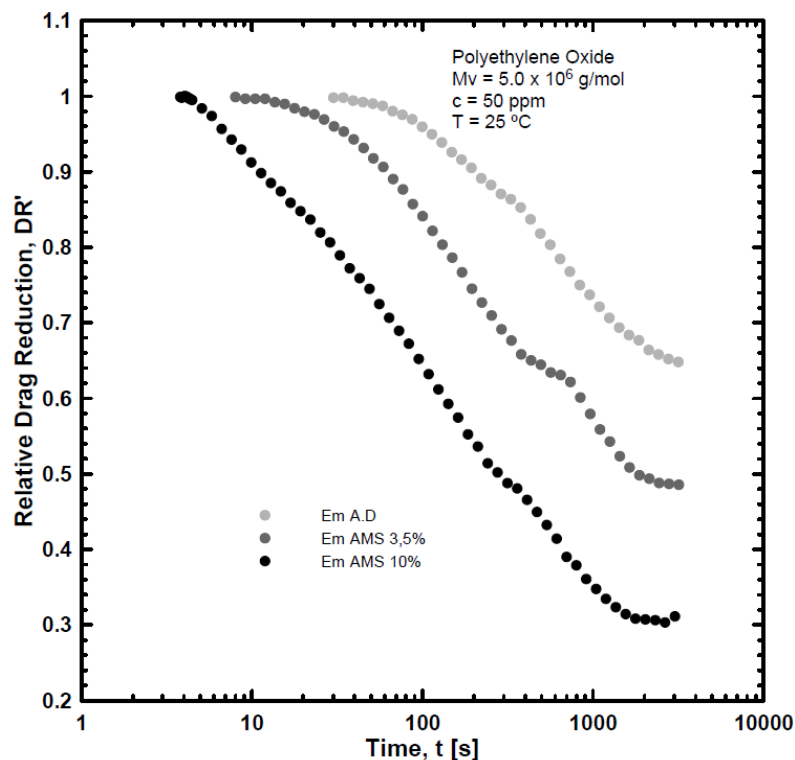


Figura 3.31 – Efeito da concentração de sal sintético na redução de arrasto relativa de amostras de PEO, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.

Verifica-se uma grande influência da concentração do sal sintético do mar na curva de redução de arrasto relativa do PEO. Através da análise da redução de arrasto relativa, fica claro que as cisões moleculares se intensificam à medida que a concentração de sal sintético aumenta. Esse efeito é difícil de ser notado quando apenas a variação do fator de atrito em função de Re é considerada, como fizeram Elbing et al. (2009). Tais resultados fortalecem a hipótese de que a adição de sal sintético do mar, nas concentrações testadas, piora as características da água deionizada como solvente para o Óxido de Polietileno.

CAPÍTULO 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho descreve a análise experimental da redução de arrasto em escoamentos turbulentos por adição de polímeros de alto peso molecular em uma geometria rotativa com dupla folga. Os resultados são divididos em duas seções. Na primeira são utilizadas soluções diluídas de Óxido de Polietileno (PEO) e Poliacrilamida (PAM) para avaliar os efeitos de diferentes variáveis (Re , c , M_v e T) no fator de atrito de Fanning e no coeficiente de redução de arrasto, DR . Nesta seção a atenção é voltada para os primeiros instantes do escoamento turbulento. Na segunda, são utilizadas soluções diluídas de Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG) para avaliar os efeitos da presença de sal sintético do mar no fator de atrito de Fanning, f , no coeficiente de redução de arrasto, DR , e no coeficiente de redução de arrasto relativo, DR' . Tais efeitos são analisados diante de diferentes variáveis, como Re , c , M_v e concentração de sal sintético do mar.

Os resultados mostrados na primeira seção tratam dos primeiros instantes do escoamento turbulento. Inicialmente, nessa seção, estuda-se o comportamento do fator de atrito em função do número de Reynolds, são avaliados os efeitos da concentração de PEO e PAM (Figura 3.1) e da massa molecular de PEO (Figura 3.2). Verifica-se que o início da redução de arrasto é antecipado com o aumento da concentração e da massa molecular e que a redução do fator de atrito se torna mais evidente à medida que c e M_v aumentam, tendência também observada em trabalhos anteriores. Os testes para DR em função do tempo são realizados durante 600 segundos, tempo suficiente para se chegar à máxima redução de arrasto, denominado tempo de desenvolvimento, t_d , em todos os testes. Estudo prévio do comportamento do rotor (Figura 3.3) mostra que os resultados tornam-se confiáveis a partir de meio segundo após o início do teste. Os resultados mostram que nos primeiros instantes as tensões geradas pelo escoamento turbulento provocam um súbito estiramento das macromoléculas que roubam energia do escoamento médio,

enfraquecendo os vórtices formados pelas flutuações turbulentas. Essa rápida remoção de energia nos instantes iniciais provoca um aumento do fator de atrito, fazendo DR assumir um valor mínimo (por vezes negativo) antes de chegar à máxima eficiência. Nos instantes iniciais a degradação polimérica não é importante, como apresentam os resultados da Figura 3.9. Supõe-se, então, que DR_{\max} é atingida quando a interação cíclica entre as macromoléculas do polímero e as estruturas turbulentas do escoamento atinge o regime permanente. Essa interação é significativamente influenciada pelos aumentos de concentração (Figura 3.6 e Figura 3.7), tamanho do polímero, M_v , (Figura 3.10) e enovelamento das macromoléculas (Figura 3.9 e Figura 3.11), tornando o tempo de desenvolvimento mais longo. Nessas condições o aumento de arrasto inicial é maior, devido à maior quantidade de energia absorvida pelas macromoléculas ao esticarem, por outro lado, maiores níveis de redução de arrasto são atingidos. Nota-se, ainda, que o aumento de arrasto e o tempo de desenvolvimento são maiores nas soluções de PEO do que de PAM, indicando que o primeiro apresenta comportamento elástico mais significativo e se encontra mais enovelado, quando a solução está em repouso, do que o segundo (Figura 3.8).

A segunda seção de resultados investiga o efeito da salinidade marinha na redução de arrasto e na degradação polimérica. Os resultados mostram grande influência da salinidade marinha no fator de atrito, na redução de arrasto e na redução de arrasto relativa. Nota-se que o início da redução de arrasto acontece em maiores números de Reynolds em todas as soluções com sal sintético do mar (Figura 3.12, Figura 3.13 e Figura 3.14), destaca-se a maior influência nas soluções de PEO e XG. Verifica-se que a redução do fator de atrito é menos acentuada nas soluções com sal, efeito também notado em trabalhos anteriores. O coeficiente de redução de arrasto das soluções de PEO e XG também sofre grande influência da salinidade marinha. Percebe-se claramente que DR_{\max} , DR_{assnt} e t_r decrescem na presença de sal sintético do mar (Figura 3.15, Figura 3.17, Figura 3.18, Figura 3.20, Figura 3.21, Figura 3.22 e Figura 3.24). Nota-se também uma grande influência do sal na degradação polimérica do PEO (Figura 3.28, Figura 3.29, Figura 3.30 e Figura 3.31). Tais efeitos são similares àqueles observados em trabalhos anteriores que analisam maus solventes. Supõe-se, então, que a adição de sal sintético do mar, nas

concentrações testadas, piora as características da água deionizada como solvente para o PEO. Verifica-se também que os comportamentos do fator de atrito e da redução de arrasto na XG são diferentes daqueles observados nos demais polímeros. A XG se comporta claramente como um polímero rígido de cadeia esticada (tipo “B”). Os resultados sugerem que a conformação molecular da XG, inicialmente helicoidal, é mais instável em concentrações mais altas. Dessa forma, associa-se a perda de eficiência da redução de arrasto da XG com a desestabilização da sua estrutura molecular. Tanto a presença de sal sintético do mar, nas concentrações testadas, quanto a mistura das soluções concentradas, provocam perda de eficiência. Hipótese essa fortalecida pelos resultados mostrados na Figura 3.25, na Figura 3.26 e na Figura 3.27.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bewersdorff, H.W. and Berman, N.S. "The influence of flow-induced non-Newtonian fluid properties on turbulent drag reduction", *Rheologica Acta*, vol. 27, pp. 130-136, 1988.
- [2] Bewersdorff, H. W. and Singh, R. P. "Rheological and drag reduction characteristics of xanthan gum solutions," *Rheologica Acta*, vol. 27, pp. 617–627, 1988.
- [3] Bizotto, V. C. and Sabadini, E. "Poly(ethylene oxide) x polyacrylamide. which one is more efficient to promote drag reduction in aqueous solution and less degradable," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, pp. 1844–1850, 2008.
- [4] Brostow, W. "Drag reduction in flow - review of applications, mechanism and prediction," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, pp. 409–416, 2008.
- [5] Burger, E. D. and Chorn, L. G. "Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing prudhoe bay crude oil," *J. Rheology*, vol. 24, pp. 603, 1980.
- [6] Choi, H. J. and Jhon, M. S. "Polymer-induced turbulent drag reduction," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp. 2993–2998, 1996.
- [7] Choi, H. J. Kim, C. A. and Jhon, M. S. "Universal drag reduction characteristics of polyisobutylene in a rotating disk apparatus," *Polymer*, vol. 40, pp. 4527–4530, 1999.
- [8] Choi, H. J. Kim, C. A. Sohn, J. and Jhon, M. S. "An exponential decay function for polymer degradation in turbulent drag reduction," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 69, pp. 341–346, 2000.
- [9] Davidson, R. L. "Handbook of Water Soluble Gums and Resins," McGraw-Hill, Texas: McGraw-Hill, 1980.

- [10] Dembek, G. and Bewersdorff, H. W. "Short-time increase of sewer capacity by addition of water-soluble polymers," *GWF, Wasser/Abwasser*, vol. 122, no. 9, pp. 392–395, 1981.
- [11] Deshmukh, S. R. and Singh, R. P. "Drag reduction characteristics of graft copolymers of xanthangum and polyacrylamide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 32, pp. 6163–6176, 1986.
- [12] Dimitropoulos, C. D.; Dubief, Y.; Shaqfeh, E. S. G. and Moin, P. "Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow of inhomogeneous polymer solutions," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 566, pp. 153–162, 2006.
- [13] Dimitropoulos, C. D.; Dubief, Y.; Shaqfeh, E. S. G.; Moin, P. and Lele, S. K. "Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow," *Physics of Fluids*, vol. 17, pp. 1–4, 2005.
- [14] Dubief, Y.; White, C. M.; Terrapon, V. E.; Shaqfeh, E. S. G.; Moin, P. and Lele, K. "On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows," *J. Fluid Mech*, vol. 514, pp. 271–280, 2004.
- [15] Elbing, B. R. Solomon, M. J. Perlin, M. Dowling, D. R. and Ceccio, S. L. "Flow-induced degradation of drag-reducing polymer solutions within a high-reynolds-number turbulent boundary layer," *J. Fluid Mech*, vol. 670, pp. 337–364, 2011.
- [16] Elbing, B. R.; Winkel, E. S.; Solomon, M. J. and Ceccio, S. L. "Degradation of homogeneous polymer solutions in high shear turbulent pipe flow," *Exp Fluids*, vol. 47, pp. 1033–1044, 2009.
- [17] Escudier, M. P. Presti, F. and Smith, S. "Drag reduction in the turbulent pipe flow of polymers," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 81, pp. 197–213, 1999.
- [18] Fabula, G. "Fire-fighting benefits of polymeric friction reduction," *Trans ASME J Basic Engng*, pp. 93–453, 1971.
- [19] Figueredo, R. C. R. and Sabadini, E. "Firefighting foam stability: the effect of the drag reducer poly(ethylene) oxide," *Colloids and Surfaces A*, vol. 215, no. 1–3, pp. 77–86, 2003.

- [20] Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry". Ithaca, NY: Cornell University Press, 1971.
- [21] Forrest, F. and Grierson, G. A. "Friction losses in cast iron pipe carrying paper stock," Paper Trade Journal, vol. 92, no. 22, pp. 39–41, 1931.
- [22] Gasljevic, K. Aguilar G. and Matthys, E.F. "On two distinct types of drag-reducing fluids, diameter scaling, and turbulent profiles", Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 96, pp. 405-425, 2001.
- [23] Hershey, H. C. and Zakin, J. L. "A molecular approach to predicting the onset of drag reduction in the turbulent flow of dilute polymer solutions," Chemical Engineering Science, vol. 22, pp. 184–187, 1967.
- [24] Horn, F. and Merrill, E. W. "Midpoint scission of macromolecules in dilute solution," Nature, vol. 312, pp. 140–141, 1984.
- [25] Hunston, D. L. and Zakin, J. L. "Effect of molecular parameters on the flow rate dependence of drag reduction and similar phenomena," Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 72, pp. 373–385, 1980.
- [26] Jaafar, J. Escudier, M. P. and Poole, R. J. "Turbulent pipe flow of a drag-reducing rigid rod-like polymer solution," Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 161, pp. 86–93, 2009.
- [27] Joseph, D. D. "Fluid Dynamics of Viscoelastic Liquids," New York: Springer Verlag, 1990.
- [28] Kalashnikov, V. N. "Degradation accompanying turbulent drag reduction by polymer additives," Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 103, pp. 105–121, 2002.
- [29] Kalashnikov, V. N. "Dynamical similarity and dimensionless relations for turbulent drag reduction by polymer additives," Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 75, pp. 209–230, 1998.
- [30] Kamel, A.; Shah, S. N. "Effects of salinity and temperature on drag reduction characteristics of polymers in straight circular pipes" Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 67, pp. 23–33, 2009.
- [31] Kameneva, M. V. Wu, Z. J. Uraysh, A. Repko, B. Litwak, K.N Billiar, T.R. Fink, M.P. Simmons, R.L. "Blood soluble drag-reducing polymers prevent lethality

- from hemorrhagic shock in acute animal experiments," *Biorheology*, vol. 41, no. 1, pp. 53–64, 2003.
- [32] Kenis, P. R. "Turbulent flow friction reduction effectiveness and hydrodynamic degradation of polysaccharides and synthetic polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 15, p. 607, 1971.
- [33] Kim, C. A. Kim, J. T. Lee, K. Choi, H. J. and Jhon, M. S. "Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow," *Polymer*, vol. 41, pp. 7611–7615, 2000.
- [34] L'vov, V. S. Pomyalov, A. Procaccia, I. and Tiberkevich, V. "Drag reduction by polymers in wall bounded turbulence," *Physical Review Letters*, vol. 92, pp. 244503–1–244503–4, 2004.
- [35] Lumley, J. L. "Drag reduction by additives," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 11, pp. 367–384, 1969.
- [36] Lumley, J. L. "Drag reduction in turbulent flow by polymer additives. j. polym," *Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews*, vol. 7, pp. 263–290, 1973.
- [37] Matthys, E. F. "Heat transfer, drag reduction, and fluid characterization for turbulent flow of polymer solutions: recent results and research needs," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 38, pp. 313–342, 1991.
- [38] Merrill, E. W. and Horn, A. F. "Scission of macromolecules in dilute solution: Extensional and turbulent flows," *Polymer Communications*, vol. 25, pp. 144–146, 1984.
- [39] Min, T. Yoo, J. Y. Choi, H. and Joseph, D. D. "Drag reduction by polymer additives in a turbulent channel flow," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 486, pp. 213–238, 2004.
- [40] Minoura, Y. Kawamura, S. and Nakano, A. "Degradation of poly(ethylene oxide) by highspeed stirring," *Journal of Polymer Science: Part A-2*, vol. 5, pp. 125–142, 1967.
- [41] Morris, E.R. "Molecular Origin of Xanthan Solution Properties", *Extracellular Microbial Polysaccharides*, ACS Symposium Series, Chapter 6, vol. 45, pp. 81–89, 1977.

- [42] Mostardi, R. A. Thomas, L. C. Greene, H. L. VanEssen, F. and Nokes, R. F. "Suppression of atherosclerosis in rabbits using drag reducing polymers," *Biorheology*, vol. 15, no. 1, pp. 1–14, 1978.
- [43] Motier, J.F. Chou, L. C. and Kommareddi, N. S. "Commercial drag reduction: past, present, and future," in *Proceedings of the ASME Fluids Engineering Division Summer Meeting*, ASME, San Diego, Calif, USA, 1996.
- [44] Moussa, T. and Tiu, C. "Factors affecting polymer degradation in turbulent pipe flow," *Chemical Engineering Science*, vol. 49, pp. 1681–1692, 1994.
- [45] Müller, G. Anrhourache, M. Lecourtier, J. and Chauveteau, G. "Salt dependence of the conformation of a single-stranded xanthan", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 8, pp. 167-172, 1986.
- [46] Nakken, T. Tande, M. and Elgsaeter, A. "Measurements of polymer induced drag reduction and polymer scission in Taylor flow using standard double-gap sample holders with axial symmetry," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 97, pp. 1–12, 2001.
- [47] Nakken, T. Tande, M. and Nystrom, B. "Effects of molar mass, concentration and thermodynamic conditions on polymer-induced flow drag reduction," *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 181–186, 2004.
- [48] Nijs, L. "New generation drag reducer," in *Proceedings of the 2nd International Pipeline Technology Conference*, Elsevier, Ostend, Belgium, 1995.
- [49] Norton, I.T. Goodall, D.M. Frangou, S.A. Morris, E.R and Ress, D.A. "Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide", *Journal of Molecular Biology*, vol. 175, pp. 371-394, 1984.
- [50] Paterson, R. W. and Abernathy, F. H. "Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions," *J. Fluid Mech*, vol. 43, pp. 689–710, 1970.
- [51] 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," *Dissertação de Mestrado – PPGEM, UFES*, 2012.

- [52] Pereira, A. S. and 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*, vol. 179, pp. 9–22, 2012.
- [53] Ptasincki, P. K. Nieuwstadt, F. T. M. van den Brule, B. H. A. A. and Hulsen, M. A. "Experiments in turbulent pipe flow with polymer additives at maximum drag reduction," *Flow, Turbulence and Combustion*, vol. 66, pp. 159–182, 2001.
- [54] Rochefort, W. E. and Middleman, S. "Relationship between rheological behavior and drag reduction for dilute xanthan gum solutions," in *Drag Reduction Fluid Flows*, R. H. Sellin and R. T. Moses, Eds., p. 69, Ellis Horwood, Chichester, UK, 1989.
- [55] Ryskin, G. "Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory," *Physical Review Letters*, vol. 59, pp. 2059–2062, 1987.
- [56] Savins, J. G. "Drag reduction characteristics of solutions of macromolecules in turbulent pipe flow," *Society of Petroleum Engineers Journal*, vol. 4, p. 203, 1964.
- [57] Singh, R. P. Singh, J. Deshmukh, S. R. and Kumar, A. "The effect of grafted and ungrafted guar gum on turbulent flow of water and on hydraulic conductivity of soil," in *Proceedings of the IUTAM Symposium on the Influence of Polymer Additives on Velocity and Temperature Fields*, pp. 131–139, 1985.
- [58] Sohn, J. I. Kim, C. A. Choi, H. J. and Jhon, M. S. "Drag-reduction effectiveness of xanthan gum in a rotating disk apparatus," *Carbohydrate Polymers*, vol. 45, pp. 61–68, 2001.
- [59] Somandepalli, V. S. R. Hou, Y. X. and Mungal, M. G. "Concentration flux measurements in a polymer drag-reduced turbulent boundary layer," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 644, pp. 281–319, 2010.
- [60] Sreenivasan K. R. and White, C. M. "Analysis of polymer drag reduction on a flat plate," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 409, pp. 149–164, 2000.
- [61] Tabor, M. and Gennes, P. G. D. "A cascade theory of drag reduction," *Europhysics Letter*, vol. 7, pp. 519–522, 1986.
- [62] Taylor, G. I. "Fluid friction between rotating cylinders. I. torque measurements," *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 157, pp. 546–564, 1936.

- [63] Tennekes, H. and Lumley, J. L. "A First Course in Turbulence," Massachusetts, USA: The MIT Press, 1972.
- [64] 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, Holland, North-Holland, Amsterdam, Section II, pp. 135–141, 1948.
- [65] Unthank, J. L. S. G. Lalka, S. G. Nixon, J. C. and Sawchuk, A. P. "Improvement of flow through arterial stenoses by drag reducing agents," Journal of Surgical Research, vol. 53, no. 6, pp. 625–630, 1992.
- [66] Vanapalli, S. A. Ceccio, S. L. and Solomon, M. J. "Universal scaling for polymer chain scission in turbulence," Proc Natl Acad Sci, vol. 103, pp. 16660–16665, 2006.
- [67] Vanapalli, S. A. Islam, T. M. and Solomon, J. M. "Universal scaling for polymer chain scission in turbulence," Physics of Fluids, vol. 17, 2005.
- [68] Virk, P.S. "Drag reduction by collapsed and extended polyelectrolytes," Nature, vol. 253, pp. 109-110, 1975.
- [69] Virk, P. S. "Drag reduction fundamentals," AIChE Journal, vol. 21, pp. 625–656, 1975.
- [70] Virk, P. S. and Wagger, D. L. "Aspects of mechanism in type B drag reduction," in Proceedings of the 2nd IUTAM Symposium on Structure of Turbulence and Drag Reduction, Zurich, Switzerland, 1989.
- [71] Virk, P. S. Mickley, H. S. and Smith, K. A. "The toms phenomom: turbulent pipe flow of dilute polymer solutions," Journal of Fluid Mechanics, vol. 22, pp. 22–30, 1967.
- [72] Virk, P. S. Mickley, H. S. and Smith, K. A. "The ultimate asymptote and mean flow structure in toms' phenomenon," ASME-Journal of Applied Mechanics, vol. 37, pp. 488–493, 1970.
- [73] Warholic, M. D. Massah, H. and Hanratty, T. J. "Influence of drag-reducing polymers on turbulence: effects of reynolds number, concentration and mixing," Experiments in Fluids, vol. 27, pp. 461–472, 1999.

- [74] Virk, P.S. Sherman D.C. and Wagger, D.L. Additive equivalence during turbulent drag reduction, *AIChE Journal*, vol. 43, pp. 3257-3259, 1997.
- [75] Wang, Y. Yu, B. Zakin, J.L. and Shi, H. "Review on Drag Reduction and Its Heat Transfer by Additives" *Advances in Mechanical Engineering*, 2011.
- [76] White, C. M. and Mungal, M. G. "Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 40, pp. 235–256, 2008.
- [77] Winkel, E. S. Oweis, G. Vanapalli, S. A. Dowling, D. R. Perlin, M. Solomon, M. J. and Ceccio, S. L. "High Reynolds number turbulent boundary layer friction drag reduction from wall-injected polymer solutions," *J. Fluid Mech*, vol. 621, pp. 259–288, 2009.
- [78] Wyatt, N. B. Gunther, C. M. and Liberatore, M. W. "Drag reduction effectiveness of dilute and entangled xanthan in turbulent pipe flow," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 166, pp. 25–31, 2011.
- [79] Zakin, J. L. and Hunston, D. L. "Effects of solvent nature on the mechanical degradation of high polymer solutions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, pp. 1763–1766, 1978.
- [80] Zimm, B. H. "Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss," *Journal of Chemical Physics*, vol. 24, pp. 269–278, 1956.