UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

WALBER RONCONI DOS SANTOS

REDUÇÃO DE ARRASTO POR ADIÇÃO DE GOMA DIUTANA EM ESCOAMENTOS TURBULENTOS

VITÓRIA

WALBER RONCONI DOS SANTOS

REDUÇÃO DE ARRASTO POR ADIÇÃO DE GOMA DIUTANA EM ESCOAMENTOS TURBULENTOS

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

Orientador: Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira

Coorientador: Prof. Dr. Edson José Soares

VITÓRIA

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

Santos, Walber Ronconi dos, 1991-Redução de arrasto por adição de goma diutana em escoamentos turbulentos / Walber Ronconi dos Santos. - 2019. 73 f. : il.
Orientador: Renato do Nascimento Siqueira. Coorientador: Edson José Soares. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.
1. Polímeros. 2. Biopolímeros. 3. Reologia. 4. Biodegradação.
5. Dinâmica dos fluidos. 6. Turbulência. I. Siqueira, Renato do Nascimento. II. Soares, Edson José. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.



"Redução de Arrasto Por Adição de Goma Diutana em Escoamentos Turbulentos"

WALBER RONCONI DOS SANTOS

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Fábio de Assis Ressel Pereira (Examinador externo - PGEN/UFES)

Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro

(Examinador externo –UFES)

mi CC In

de Am

of. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas (Examinador externo – PPGFIS/UFES)

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

AGRADECIMENTOS

Desde o momento em que me interessei em participar do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, tive ajuda e incentivo de diversas pessoas.

Agradeço à Flávia Casagrande Bastos pelo companheirismo inigualável e incentivo em todos os momentos.

Obrigado aos amigos e familiares que sempre me apoiaram e ajudaram.

Ao Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira, agradeço pela compreensão, amizade e sabedoria. Serei para sempre grato pela infinita paciência e disposição em todas nossas conversas. Ao Prof. Dr. Edson José Soares, pela disposição e incentivo às curiosidades da ciência.

Aos colegas do Laboratório de Reologia, Leandro Motta, Guilherme Viganô, Felipe Malheiros, Fabricio Dias, Eduardo Caser e Ivanor da Silva. Obrigado pela ajuda diária, desde o preparo das amostras aos ensinamentos operacionais dos equipamentos. Eduardo, muito obrigado pelas várias horas dedicadas me ajudando nos experimentos. Ivanor, o seu farto conhecimento e extraordinária generosidade ficarão para sempre marcados.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Métodos Experimentais em Fenômenos de Transporte – LaMEFT, Juliana Roberti, Gabriel Vargas, Guilherme Novelli, Leticia Ferrari, Lucas Zampirole e Michell Costalonga. Suas visitas à Reologia eram sempre bem-vindas, pois levavam conhecimento e bom humor. Ao Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro, agradeço por toda ajuda e pelos empréstimos de acessórios do laboratório.

Ao Prof. Dr. Rogério Ramos e ao Núcleo de Estudos em Escoamentos e Medição de Óleo e Gás – Nemog, agradeço pelo empréstimo da balança e pela atenção despendida.

Aos membros da banca examinadora, agradeço pelas contribuições dadas ao trabalho.

Agradeço à CP Kelco e à Braschemical pela disponibilização da goma diutana para pesquisas no Laboratório de Reologia da Ufes.

Por fim, agradeço a todos os colegas e profissionais do Instituto Federal do Espírito Santo – *Campus* São Mateus. Essa jornada só foi possível pela contribuição de vocês. Espero retribuir por toda ajuda recebida.

"A ciência não pode prever o que vai acontecer. Só pode prever a probabilidade de algo acontecer."

(Cesar Lattes)

RESUMO

Há mais de 70 anos sabe-se da existência do fenômeno de redução de arrasto por meio da adição de pequenas quantidades de polímero. Os polímeros sintéticos Óxido de Polietileno (PEO) e Poliacrilamida (PAM) e o biológico Goma Xantana (XG) são alguns dos mais utilizados como agentes redutores de arrasto. Pesquisas sobre um recente biopolímero, chamado Goma Diutana (DG), apresentam resultados promissores de sua capacidade de redução de arrasto. Contudo, suas características reológicas e suas vantagens em relação aos outros polímeros carecem de mais informações. Com este objetivo, analisa-se a goma diutana em termos de viscosidade, módulo de armazenamento e perda, e seus efeitos como agente redutor de arrasto. Verifica-se que a goma diutana apresenta alto comportamento pseudoplástico, inclusive para concentrações tão baixas quanto 25 ppm. O módulo elástico é mais proeminente que o viscoso para uma ampla faixa de frequência e concentrações acima de 750 ppm. Em ensaios na bancada experimental, compara-se a redução de arrasto proporcionada pela goma diutana com o de PEO, PAM e XG. Além disso, ilustram-se os resultados em termos de queda de pressão e redução de arrasto relativa. Verifica-se que a goma diutana sofre pouca desagregação e apresenta redução de arrasto superior aos outros polímeros. A goma diutana, como todo biopolímero, sofre degradação biológica, porém consegue preservar bons resultados até 10 dias após o preparo da solução. Investiga-se também o efeito da mistura de DG com PEO. Além dos resultados indicarem sinergia positiva do polímero rígido com flexível, a mistura atenuou os efeitos da degradação sofrida pelo sintético.

Palavras-chave: Solução polimérica. Redução de arrasto. Degradação. Sinergia.

ABSTRACT

The drag reduction phenomenon by addition of small amounts of polymer has been known for more than 70 years. The synthetic polymers Polyethylene Oxide (PEO) and Polyacrylamide (PAM) and the biological polymer Xanthan Gum (XG) are some of the most used drag reducing agents. Research on a recent biopolymer, called Diutan Gum (DG), shows promising results concerning its drag reduction ability. However, its rheological characteristics and advantages compared to other polymers lack further information. With this objective, the diutan gum is analyzed in terms of viscosity, storage and loss moduli, and its effects as a drag reducing agent. It is verified that the diutan gum presents high pseudoplastic behavior, even for concentrations as low as 25 ppm. The elastic modulus is more prominent than the viscous modulus for a wide frequency range and concentrations above 750 ppm. In the experiments, the reduction of drag provided by diutan gum is compared with that of PEO, PAM and XG. In addition, the results are shown in terms of pressure drop and relative drag reduction. It is noted that diutan gum is poorly de-aggregated and leads to a superior drag reduction compared to other polymers. Diutan gum, like any biopolymer, experiences biological degradation, but it can preserve good results up to 10 days after the preparation of the solution. The effect of the DG and PEO blending is also investigated. In addition to the results indicating positive synergy from the rigid polymer with flexible, the blend attenuated the effects of the degradation suffered by the synthetic.

Keywords: Polymer solution. Drag reduction. Degradation. Sinergy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Trajetória da redução de arrasto pela adição polimérica	17
Figura 2 – Processo de esticamento e cisão molecular.	19
Figura 3 – Processo de desagregação molecular	20
Figura 4 – Estrutura química da goma diutana	21
Figura 5 – Representação da dupla hélice da goma diutana	22
Figura 6 – Reômetro HAAKE MARS III (A) e banho termostático (B)	24
Figura 7 – Geometrias <i>double gap</i> (A) e cone-placa (B) utilizadas no reômetro	25
Figura 8 – Tempo necessário à difusão da goma diutana em água deionizada	28
Figura 9 – Repetibilidade dos ensaios de viscosidade	29
Figura 10 – Desenho esquemático da bancada experimental	30
Figura 11 – Ensaio de validação da bancada experimental	32
Figura 12 – Repetibilidade da bancada experimental	33
Figura 13 – Viscosidade específica das soluções de DG e XG	35
Figura 14 – <i>Flow curves</i> da goma diutana	36
Figura 15 – Concentração de <i>overlap</i>	38
Figura 16 – Viscosidade da DG e XG em função da concentração (A) e tempera	atura
(B)	40
Figura 17 – Varredura de tensão para os módulos de armazenamento (A) e de p	erda
(B)	41
Figura 18 – Varredura de frequência para os módulos de armazenamento (A)	e de
perda (B)	42
Figura 19 – Razão entre os módulos de armazenamento, G', e de perda, G''	43
Figura 20 – Fator de atrito de Fanning, f, em função do número de Reynolds, Re	44
Figura 21 – Efeito da concentração na queda de pressão	45
Figura 22 – Redução de arrasto das soluções de DG	46
Figura 23 – Redução de arrasto máxima e assintótica das soluções de DG	48
Figura 24 – Trajetória de redução de arrasto por aumento da concentr	ação
polimérica de DG	49
Figura 25 – Redução de arrasto relativa das soluções de DG	50
Figura 26 – Redução de arrasto da DG e XG.	51
Figura 27 – Redução de arrasto relativa da DG e XG	52

Figura 28 – Redução de arrasto da DG e PEO	53
Figura 29 – Redução de arrasto relativa da DG e PEO	54
Figura 30 – Redução de arrasto da DG e PAM	55
Figura 31 – Redução de arrasto relativa da DG e PAM	56
Figura 32 – Efeito da degradação biológica na solução de DG	57
Figura 33 – Redução de arrasto da mistura de 100 ppm de polímero	59
Figura 34 – Redução de arrasto da mistura de 200 ppm de polímero	60

LISTA DE SÍMBOLOS

DR	Redução de arrasto
PEO	Óxido de Polietileno
PAM	Óxido de Poliacrilamida
XG	Goma xantana
DG	Goma diutana
f_0	Fator de atrito de Fanning do solvente
f	Fator de atrito de Fanning da solução
Re	Número de Reynolds
MDR	Assíntota de máxima redução de arrasto
η	Viscosidade dinâmica
ρ	Massa específica
u	Velocidade característica
ω	Velocidade angular
τ	Tensão de cisalhamento
R	Raio médio
\overline{h}	Espaçamento médio
η_{esp}	Viscosidade específica
t	Tempo de escoamento da solução
t_0	Tempo de escoamento do solvente
С	Concentração polimérica
\overline{u}	Velocidade média
D	Diâmetro interno
ΔP	Variação de pressão
l	Distância

η_0	Viscosidade à taxa de cisalhamento nula
η_∞	Viscosidade à taxa de cisalhamento infinita
Ϋ́	Taxa de cisalhamento
λ_{CY}	Constante de tempo
n	Expoente da lei de potência
а	Parâmetro de transição
C*	Concentração de overlap
Т	Temperatura
G'	Módulo de armazenamento
G"	Módulo de perda
DR'	Redução de arrasto relativa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	MOTIVAÇÃO	14
1.2	ESTADO DA ARTE	15
1.3	CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	23
2	MÉTODO EXPERIMENTAL	24
2.1	REÔMETRO E VISCOSÍMETRO	24
2.2	BANCADA EXPERIMENTAL	29
3	RESULTADOS	34
3.1	CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	34
3.1.1	Viscosidade específica	34
3.1.2	Viscosidade cisalhante e modelo reológico	36
3.1.3	Concentração de <i>overlap</i>	38
3.1.4	Efeitos da temperatura e concentração da solução polimérica de DG sob	ore
a viscos	idade cisalhante	39
3.1.5	Módulos de armazenamento e de perda (G' e G")	40
3.1.6	Fator de atrito	44
3.2	REDUÇÃO DE ARRASTO	45
3.2.1	Efeitos da concentração na queda de pressão	45
3.2.2	Efeitos da concentração na redução de arrasto	46
3.2.3	Efeitos da concentração na redução de arrasto relativa	49
3.2.4	Comparação com XG	50
3.2.5	Comparação com PEO	53
3.2.6	Comparação com PAM	55
3.2.7	Efeitos da degradação biológica	57
3.2.8	Redução de arrasto com mistura de polímeros	58
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
REFER	ÊNCIAS	64
APÊND	ICE A – Análise de Incertezas	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A utilização de dutos para transporte de fluidos é uma notável aplicação de engenharia. Seja para o abastecimento de água nos grandes centros urbanos, seja para o deslocamento de petróleo por longas distâncias, a utilização de dutos é o meio mais comum para promover esse transporte. No entanto, todo transporte de fluido em tubulações experimenta perda de carga. Essa perda de carga é responsável pela redução da energia do escoamento, tornando necessária a obtenção de mais energia para mantê-lo. Uma forma de diminuir a perda de carga é através da redução de arrasto (DR), que pode ser alcançada com o uso de agentes redutores de arrasto.

Entre os polímeros redutores de arrasto, os mais utilizados são Óxido de Polietileno (PEO), Poliacrilamida (PAM) e Goma Xantana (XG) (PEREIRA; ANDRADE; SOARES, 2013). Os polímeros PEO e PAM são sintéticos, de cadeia linear, flexíveis e solúveis em água. Já a XG é um polissacarídeo bacteriano, ou seja, tem origem natural. É originado de fermentações por bactérias da espécie *Xanthomonas campestris.* Também possui uma cadeia linear e é solúvel em água, porém é considerado um polímero rígido (BEWERSDORFF; SINGH, 1988).

A toxicidade associada aos polímeros sintéticos restringe o seu uso nas áreas de meio ambiente e medicina. Esse fato, aliado ao custo de produção dos sintéticos e às boas propriedades da XG, tem incentivado os pesquisadores na busca de novos polímeros naturais que possam substituir os sintéticos.

Além da XG, outra goma muito utilizada como redutora de arrasto é a goma guar (MOTTA *et al.*, 2019). A goma guar é retirada do endosperma da planta *Cyamopsis tetragonolobus*. Recentemente, novos redutores de origem botânica estão sendo pesquisados, como mucilagem e fibra de *aloe vera* (SOARES *et al.*, 2019), quiabo (COELHO *et al.*, 2016), casca de banana (SINGH; JAAFAR; YUSUP, 2014) e nata de coco (OGATA *et al.*, 2014).

Outra goma que vem sendo estudada é a goma diutana (DG). Assim como a goma xantana, a DG também é um exopolissacarídeo bacteriano. A goma diutana é um biopolímero originado pela fermentação aeróbica da bactéria *Sphingomonas* sp. ATCC 53159. Este organismo foi isolado de uma alga coletada de um brejo próximo à cidade de Eureka, Califórnia (PEIK; STEENBERGEN; VEEDER, 1992).

Os primeiros trabalhos conhecidos sobre goma diutana são de meados dos anos 80 e início dos anos 90. Desde então, suas boas propriedades reológicas vêm sendo apresentadas e se tornou um promissor agente redutor de arrasto, como mostrado por Navarrete e Shah (2001) e Ferreira e colaboradores (2005). No entanto, percebe-se que ainda há uma necessidade de confrontar os resultados do uso da DG com a utilização de outros polímeros, visto que existem poucos dados científicos sobre essa relação.

Percebendo o potencial da utilização da goma diutana e a carência de estudos sobre seus efeitos na redução de arrasto, o presente trabalho faz uma abordagem experimental sobre a eficiência da goma diutana como agente redutor de arrasto. Para isso, são investigadas as características reológicas sob diversos aspectos. Observa-se o efeito da concentração e da desagregação polimérica, bem como a influência do número de Reynolds, na redução de arrasto. Compara-se os resultados com XG, PEO e PAM. Também é analisado o comportamento quanto à degradação biológica e a possibilidade de efeito sinergético com polímero flexível.

1.2 ESTADO DA ARTE

O fenômeno da redução de arrasto foi observado pela primeira vez por Forrest e Grierson (1931, *apud* WANG *et al.*, 2011), que perceberam o efeito do uso de fibra de polpa de madeira em água. No entanto, foi o trabalho de Toms (1948) que provocou mais atenção ao assunto. Toms reportou que uma solução de polimetilmetacrilato em monoclorobenzeno, em certas condições de um escoamento turbulento, provocava aumento da vazão. A expressão *"Toms phenomenon"*, ou efeito Toms, surgiu dessa constatação e indica a redução da energia necessária para manter um determinado escoamento através de adição polimérica.

Uma famosa aplicação do efeito Toms é na *Trans-Alaska Pipeline System*. Burger, Chorn e Perkins (1980) mostraram que a utilização de polímeros permitiu o aumento da vazão de petróleo cru através dos 1287 km de extensão do oleoduto. Somente a injeção de polímeros foi responsável pelo acréscimo de cerca de 200 mil barris por dia, ou 1300 m³/h (BURGER; MUNK; WAHL, 1982).

De forma semelhante, na agricultura, pode-se aumentar a vazão de água nos sistemas de irrigação e diminuir o consumo de energia (PHUKAN *et al.*, 2001). Já na área biomédica, são estudadas as aplicações de redutores de arrasto na diminuição da formação de placa de gordura nos vasos sanguíneos (LING; ABDULBARI, 2017) e na redução dos efeitos de um choque hemorrágico (KAMENEVA, 2012), entre outros.

Antes de todos esses avanços de aplicabilidade da redução de arrasto, Lumley (1969 e 1973) apresentou diversas observações sobre o fenômeno e introduziu as primeiras considerações teóricas. Segundo ele, o escoamento causa estiramento das moléculas poliméricas, o que por sua vez aumenta a viscosidade do fluido. O aumento da viscosidade resultaria, então, na supressão dos vórtices turbulentos e consequente redução de arrasto. Essa teoria foi amparada por Ryskin (1987) e L'vov e colaboradores (2004). Porém, uma outra linha de observação, apresentada por Tabor e De Gennes (1986), defende que a redução de arrasto é consequência do armazenamento da energia elástica das moléculas que foram afetadas no escoamento. A energia absorvida das flutuações turbulentas é liberada para o escoamento principal e isso resulta na redução de arrasto. Diversos avanços nas teorias já foram estudados e White e Mungal (2008) apresentaram uma síntese das principais contribuições.

A redução de arrasto pode ser expressa pela Eq. 1, como utilizada por Fabula (1971), Ptasinski e colaboradores (2001) e Soares e colaboradores (2019).

$$\% DR = \frac{(f_0 - f)}{f_0} \times 100,$$
(1)

sendo f_0 o fator de atrito do solvente e f o fator de atrito da solução aditivada, medidos no mesmo número de Reynolds (*Re*).

Um dos principais objetos de estudo sobre redução de arrasto é o seu limite máximo, demonstrado por Virk e colaboradores (1967). De acordo com Virk (1970),

a máxima redução de arrasto (MDR) que se pode alcançar com o uso de um polímero é dada pela Eq. 2:

$$1/\sqrt{f} = 19,0\log(Re\sqrt{f}) - 32,4.$$
 (2)

Este limite é também chamado de assíntota de Virk. Uma forma de atingir a MDR, por exemplo, é aumentando a concentração do polímero (Figura 1), visto que uma maior quantidade de moléculas estará disponível para supressão de uma maior quantidade de vórtices. Ao atingir um limite chamado de concentração crítica, a solução é considerada saturada e não é mais observado o aumento em DR. Pelo contrário, após um certo valor de concentração polimérica, a viscosidade torna-se tão acentuada que DR passa a diminuir (PATERSON; ABERNATHY, 1970). A MDR também pode ser atingida mantendo-se a concentração fixa e aumentando-se *Re* (SREENIVASAN; WHITE, 2000). O aumento de *Re* leva a uma maior produção de vórtices e isso faz com que as moléculas possam atuar em uma maior quantidade de vórtices, suprimindo-os.



Figura 1 – Trajetória da redução de arrasto pela adição polimérica. Fonte: Adaptado de White e Mungal (2008).

Assim como existe uma máxima redução de arrasto, também pode ser definida uma assíntota na qual não há redução de arrasto. Esta é a assíntota de Prandtl-von Kármán, dada pela Eq. 3, que é a linha representativa do escoamento do solvente puro (SAVINS, 1964).

$$1/\sqrt{f} = 4,00\log(Re\sqrt{f}) - 0,4.$$
 (3)

O ponto onde o escoamento diverge da linha de Prandtl-von Kármán é chamado de "onset", que são os primeiros instantes da redução de arrasto (SREENIVASAN; WHITE, 2000). O onset está relacionado com a tensão de cisalhamento na parede, ou tensão de deformação mínima necessária para iniciar a redução de arrasto (VIRK, 1967).

Dentro da região delimitada pelas assíntotas de Prandtl-von Kármán e MDR, há dois extremos de comportamento do escoamento, denominados Tipo A e Tipo B (VIRK, 1975). O comportamento Tipo A ocorre quando, inicialmente, as moléculas estão em repouso em posição encolhida e sofrem estiramento após início do escoamento, fenômeno mais comum em polímeros flexíveis. O Tipo B ocorre quando as moléculas já se encontram esticadas quando em repouso, o que é mais comum em polímeros rígidos. Em coordenadas de Prandtl-von Kármán (as mesmas da Figura 1), o comportamento Tipo A gera curvas irradiando de um ponto em comum, sendo que a inclinação das retas aumenta com o incremento da concentração polimérica. Já o tipo B gera curvas aproximadamente paralelas e deslocadas acima da assíntota de Prandtl-von Kármán.

A maior desvantagem dos polímeros flexíveis como redutores de arrasto é o fenômeno de degradação polimérica. Na realidade, a redução de arrasto não é sustentada indefinidamente e decai devido às cisões que as moléculas sofrem quando submetidas ao cisalhamento contínuo do escoamento (Figura 2). Essas cisões ocorrem mais comumente no ponto médio das moléculas (HORN; MERRILL, 1984). A quebra das moléculas significa uma redução na quantidade de monômeros da cadeia polimérica, diminuindo o seu tamanho, o que resulta no decaimento da eficiência da redução de arrasto. Essa degradação mecânica é observada em polímeros sintéticos, como PAM e PEO, os quais permanecem encolhidos quando em repouso e então são esticados quando submetidos a uma taxa de cisalhamento.



Figura 2 – Processo de esticamento e cisão molecular. Fonte: Adaptado de Soares e colaboradores (2015).

As moléculas dos polímeros considerados rígidos permanecem esticadas durante o repouso e, portanto, não sofrem estiramento quando ocorre cisalhamento (Figura 3). As razões para a queda na eficiência de redução de arrasto dos polímeros rígidos ainda não são completamente compreendidas. Uma explicação é que pode ocorrer desagregação das moléculas, como defendido por Pereira, Andrade e Soares (2013) e Soares e colaboradores (2015). Segundo os autores, mesmo em baixas concentrações, as moléculas ficam agregadas e, com as tensões impostas pelo escoamento, as fracas ligações intermoleculares são desfeitas, ocorrendo a desagregação. Outra explicação, como apresentada por Motta e colaboradores (2019), é que a queda na eficiência de redução de arrasto dos polímeros rígidos pode ser devida ao rompimento ou quebra das cadeias laterais do polímero. De acordo com ambas explicações, a cadeia principal é rígida e não degrada mecanicamente, sendo apenas as ligações mais fracas rompidas, o que aqui chamaremos de desagregação.



Figura 3 – Processo de desagregação molecular. Fonte: Adaptado de Soares e colaboradores (2015).

Os polímeros naturais, como Goma Diutana (DG), Goma Xantana (XG), goma guar, mucilagem e fibra de plantas são exemplos de polímeros rígidos, ou seja, não degradam mecanicamente. Eles também apresentam menor custo de produção do que os sintéticos. Entretanto, mesmo sendo resistentes quanto à degradação mecânica, eles estão suscetíveis à degradação biológica.

A degradação biológica pode ser percebida em um curto espaço de tempo. Por exemplo, mucilagem e fibra de quiabo começam a perder suas capacidades redutoras de arrasto em apenas 24 horas após o preparo da solução (COELHO *et al.*, 2016). É fundamental, portanto, que a utilização da solução polimérica ocorra prontamente após a diluição do biopolímero. Essa forma de aplicação pode ser feita, por exemplo, em sistemas de irrigação.

Como exposto anteriormente, a goma diutana é um biopolímero e, assim como os demais, presumivelmente apresenta degradação biológica. A DG é originada pela fermentação aeróbica da bactéria *Sphingomonas* sp. ATCC 53159. Essas bactérias produzem um polissacarídeo denominado S-657 ou goma diutana. A estrutura do polissacarídeo (Figura 4) consiste em uma cadeia linear principal tetrassacarídica formada por D-glicose, ácido D-glicurônico, D-glicose e L-ramnose. Há uma cadeia lateral ligada à glicose de ligação $(1 \rightarrow 4)$ formada por duas unidades de L-ramnose (CHOWDHURY *et al.*, 1987). Há também dois grupos acetilas ligados nos carbonos 2' e 6' da glicose de ligação $(1 \rightarrow 3)$ (DILTZ; ZELLER, 2001).



Figura 4 – Estrutura química da goma diutana. Fonte: Adaptado de Chowdhury *et al.* (1987) e Navarrete; Seheult; Coffey (2000).

Um fato interessante é que, inicialmente, considerava-se que a bactéria produtora de goma diutana fosse da espécie *Xanthomonas campestris*, a qual produz goma xantana, que contém ácido glicurônico e açúcares neutros como glicose e manose. Porém, a goma diutana contém glicose e ramnose, mas não manose, o que fez dela pertencente ao novo gênero *Sphingomonas* (PEIK; STEENBERGEN; VEEDER, 1992).

Em 2016, a Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency* - EPA) dos Estados Unidos aprovou o uso da goma diutana como ingrediente inerte em aplicações químicas e agrícolas. Segundo o regulamento, alguns exemplos de aplicações incluem o uso como estabilizante de pesticidas de pré e pós colheita e o uso em superfícies em contato com alimentos (EPA, 2016).

Em um trabalho utilizando difração de raios-X e modelagem computacional, Lee e Chandrasekaran (1991) mostraram que a estrutura química da goma diutana adota uma conformação de dupla hélice (Figura 5). Nela, as cadeias laterais do polímero são viradas em direção às unidades de ácido glicurônico da cadeia principal. Os autores afirmam que as cadeias laterais proporcionam maior estabilidade à dupla hélice devido às ligações de hidrogênio com a cadeia principal. A cadeia lateral apresenta-se como um escudo do grupo carboxílico. Devido a essa proteção, o grupo carboxílico não fica disponível para promover deformação das hélices do

polímero. Consequentemente, nem aumento na temperatura e nem interações iônicas são suficientes para destruir a conformação de dupla hélice. Portanto, concluem os autores, a viscosidade da S-657, diutana, deve se manter alta e mais estável para uma ampla faixa de temperaturas, em comparação com outros biopolímeros. Mais indícios da boa estabilidade da goma diutana foram apresentados através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, nas quais a estrutura da goma diutana mostra-se mais compacta e complexa do que outros polímeros (LI *et al.*, 2017). Essa conformação estrutural se deve às interações inter e intramoleculares mais fortes.



Figura 5 – Representação da dupla hélice da goma diutana. Fonte: Adaptado de Xu *et al*. (2015).

Em uma aplicação direta de redução de arrasto em serviços de perfuração de petróleo, Sarber e colaboradores (2010) mostraram resultados da substituição de goma xantana pela goma diutana como biopolímero de base. O novo sistema apresentou redução de 20% na pressão da bomba. Segundo os autores, desde então a goma diutana passou a ser o biopolímero preferido para solução de fluido de perfuração de poços no Alasca, EUA. Apesar dos bons indicativos mostrados no trabalho, ainda suscitam dúvidas acerca do efeito da desagregação na redução de arrasto.

Pesquisadores vêm estudando a interação da goma diutana com outras substâncias, como, por exemplo, surfactantes (MUKHERJEE; SARKAR; MOULIK, 2010). Seus efeitos como aditivo de concreto também foram apresentados por Sakata e colaboradores (2003), Khatami e O'Kelly (2018), Pei, Liu e Wang (2015) e Schmidt e colaboradores (2017). Nessa área, os efeitos da goma diutana em concretos

utilizados em cimentação de poços de petróleo foram apresentados por Sonebi (2006), Zhang e colaboradores (2010) e Ma, Qian e Kawashima (2018). A despeito dos diversos trabalhos sobre aditivação com goma diutana, há carência de informações na literatura a respeito do efeito da mistura de DG com outros polímeros na redução de arrasto.

Percebe-se que a busca por novos exopolissacarídeos resultou em muitos avanços recentes, em especial naqueles que proporcionam melhorias na redução de arrasto. A recente descoberta da goma diutana trouxe questionamentos sobre seu comportamento reológico e o seu indício de agente redutor de arrasto provoca interesse quanto ao seu real potencial. Contudo, até então não é bem conhecido o ganho na redução de arrasto em comparação com outros polímeros. Ademais, sendo um polímero natural, a biodegradação é um fator relevante e o seu impacto na redução de arrasto ainda é uma incógnita.

1.3 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

No momento em que se procuram dados sobre a goma diutana, percebe-se que há um número restrito de trabalhos sobre os seus aspectos reológicos, bem como sobre seu potencial como agente redutor de arrasto. Porém, os estudos existentes são consistentes em apresentar a goma diutana como um polímero de boas propriedades reológicas e de alta estabilidade térmica.

Apesar de serem conhecidas algumas aplicações da goma diutana, por exemplo, como agente modificador de viscosidade e agente redutor de arrasto, ainda não foi realizado um estudo mais aprofundado que reúna tanto os aspectos reológicos quanto os de redução de arrasto. De forma a obter melhor compreensão sobre as vantagens ou desvantagens da goma diutana, também se faz necessário comparar com outros polímeros, biológicos e sintéticos. Com este objetivo, analisa-se a goma diutana em termos de viscosidade, módulos de armazenamento e perda, e seus efeitos como agente redutor de arrasto. Sendo um biopolímero, investiga-se o impacto da degradação biológica na sua eficiência em redução de arrasto. Comparase a redução de arrasto proporcionada pela goma diutana com o de PEO, PAM e XG e verifica-se também o efeito da mistura de DG com o polímero flexível PEO.

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão detalhados os métodos adotados para realização dos experimentos. Na seção 2.1 serão descritos os equipamentos e as etapas de preparação das amostras para caracterização reológica, enquanto que na seção 2.2 serão apresentados os equipamentos e procedimentos para os testes na bancada experimental.

2.1 REÔMETRO E VISCOSÍMETRO

Com intuito de realizar a caracterização reológica das amostras, foram utilizados os reômetros modelos HAAKE MARS II e III, fabricados pela empresa *Thermo Scientific* (Figura 6). Para garantir um controle preciso de temperatura durante os testes, o reômetro foi conectado ao banho termostático da *Thermo Scientific* modelo C25P com controlador modelo SC-150. Todos os experimentos foram gerenciados por um computador e os resultados extraídos com ajuda do programa HAAKE *RheoWin*.



Figura 6 – Reômetro HAAKE MARS III (A) e banho termostático (B). Fonte: Thermo Fisher Scientific (2015).

O reômetro modelo HAAKE MARS III possui a base para fixação de geometrias de cilindros concêntricos, como a *double gap* (Figura 7 – A), enquanto que o modelo II possui a base para outras geometrias, como a cone-placa (Figura 7 – B). Para evitar

a necessidade de troca de bases durante os testes, decidiu-se utilizar ambos. A geometria cone-placa lisa de 1° foi empregada nos ensaios de módulo de armazenamento e perda, os quais dão um indicativo da capacidade do fluido de armazenar ou de dissipar energia, respectivamente. Ela é uma geometria bastante utilizada em testes de pequena amplitude de oscilação e possui a vantagem de manter um campo de cisalhamento uniforme ao longo da superfície do rotor (SONG *et al.*, 2017). Já a geometria *double gap* foi usada nos testes de viscosidade. A *double gap* possui maior área superficial em comparação com as outras geometrias. Portanto, ela fornece maior sensibilidade ao reômetro durante testes de fluidos pouco viscosos, como água ou soluções muito diluídas.



Figura 7 – Geometrias *double gap* (A) e cone-placa (B) utilizadas no reômetro. Fonte: Pereira, Andrade e Soares (2013) e Song e colaboradores (2017).

Os detalhes sobre a geometria *double gap* foram apresentados por Pereira e Soares (2012) e Pereira, Andrade e Soares (2013). O número de Reynolds, Re, e fator de atrito de Fanning, f, para a geometria são dados pelas Equações 4 e 5, respectivamente:

$$Re = \frac{\rho \bar{h} u}{\eta} = \frac{\rho(\bar{h})(\omega \bar{R})}{\eta},$$
(4)

$$f = \frac{2\tau}{\rho u^2} = \frac{2\tau}{\rho(\omega \bar{R})^{2'}}$$
(5)

onde η é a viscosidade dinâmica do fluido, ρ é a sua massa específica, u é a velocidade característica, ω é a velocidade angular do rotor, τ é a tensão de cisalhamento nominal, $\overline{R} = (R_2 + R_3)/2$ é o raio médio e \overline{h} é o espaçamento médio entre as paredes do copo e do rotor, dado por $\overline{h} = ((R_2 - R_1) + (R_4 - R_3))/2$.

Outra parcela da caracterização reológica foi realizada utilizando viscosímetro capilar Cannon-Fenske n.º 75 tipo 520 01. Os viscosímetros capilares são comumente empregados para medição de viscosidade específica de soluções poliméricas (PAMIES *et al.*, 2008). Os tempos de escoamento de cada solução foram tomados pelo menos 4 vezes, até que as variações nas medições ficassem menores do que 0,4 s.

A viscosidade específica, η_{esp} , representa o incremento na viscosidade dado pelo polímero (FLORY, 1953, p. 309-311). Para um mesmo capilar, com a mesma constante de calibração, e considerando densidades iguais, a viscosidade específica é dada pela Eq. 6:

$$\eta_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0},\tag{6}$$

onde t é o tempo de escoamento da solução e t_0 é o tempo de escoamento do solvente. Foi efetuada a consideração de densidades iguais porque em testes com picnômetro a razão entre as densidades da solução de 1000 ppm e a da água deionizada foi menor do que 0,1%, valor considerado inexpressivo.

Durante os ensaios com o viscosímetro capilar, com intuito de garantir temperatura constante, foi utilizado um banho com controlador modelo DC30 da *Thermo Scientific* e multímetro medidor de temperatura modelo 289 da *Fluke*. O banho era configurado para 25 °C e esperava-se 20 min para garantir equilíbrio térmico. Após esse período, o capilar, já com o fluido, era colocado no banho e esperava-se mais 15 min, dessa vez para garantir equilíbrio térmico do fluido a ser testado. Só então as tomadas de tempo de escoamento eram iniciadas.

Quanto à preparação das soluções utilizadas no reômetro e viscosímetro capilar, algumas precauções eram tomadas. Sabe-se que polímeros flexíveis podem sofrer degradação mecânica, ocasionada pela cisão das moléculas devido aos vórtices do escoamento turbulento. Portanto, para a preparação das soluções que sofrem esse problema, como PEO e PAM, o polímero era cuidadosamente depositado sobre a superfície do solvente. Após deposição do polímero, esperava-se pela sua diluição apenas por movimento browniano. Dessa forma, evita-se o cisalhamento precoce do material. Com intuito de padronizar os métodos de preparação, o mesmo procedimento foi adotado para os polímeros rígidos, como XG e DG. Porém, nos casos em que foram preparadas soluções de concentração acima de 1000 ppm, foi necessário utilizar um bastão de vidro para agilizar a diluição do polímero.

A goma diutana foi disponibilizada pela CP Kelco e Braschemical. As empresas não informaram a massa molecular do polímero. A goma xantana, PEO e PAM, cujas respectivas massas moleculares são de $2,0 \times 10^6 g/mol$, $5,0 \times 10^6 g/mol$ e $5,0 \times 10^6 g/mol$, foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Os valores das massas moleculares foram divulgados pela empresa e confirmados por Pereira e Soares (2012).

Com o desejo de obter melhor repetibilidade e maior facilidade na comparação dos resultados com a literatura, os testes de caracterização reológica foram realizados com água deionizada como solvente.

Os polímeros foram pesados em uma balança analítica modelo ABT 320-4M da fabricante *KERN* com precisão de 1×10^{-4} g. Visto que essa balança possui limite de 200 g, uma outra balança foi utilizada para pesagens das soluções. Esta é da empresa Tecnal modelo B-TEC 2200, com limite de até 2200 g e com precisão de 0,01 g.

De forma a garantir a obtenção de soluções poliméricas completamente diluídas, foram realizados ensaios no reômetro com diferentes tempos de diluição. Os resultados são apresentados na Figura 8.



Figura 8 – Tempo necessário à difusão da goma diutana em água deionizada.

Observando os resultados das soluções de 100 ppm da Figura 8, é perceptível que as amostras acima de 48h de diluição apresentaram regularidade nos ensaios. O primeiro trecho das curvas, com valores decrescentes, representa o comportamento pseudoplástico durante escoamento laminar. A partir do ponto de inflexão, os valores de viscosidade aparente passam a crescer, mas na realidade o escoamento que passa a ser turbulento. Ou seja, esse crescimento é o aumento da turbulência, que o reômetro interpreta como aumento da viscosidade.

Como concentrações de até 10000 ppm foram utilizadas neste trabalho, foram realizados ensaios de viscosidade de soluções de 1000 e 10000 ppm, pois representam o cenário mais crítico quanto à diluição. Os resultados são mostrados na Figura 9.



Figura 9 – Repetibilidade dos ensaios de viscosidade.

Pode-se notar que as amostras de 48 e 72 horas de 1000 ppm e 10000 ppm apresentaram baixa variação. Esta figura representa o mesmo teste ao qual foram submetidas as soluções concentradas (ver subseção 3.1.2). Portanto, o tempo de 48 horas foi o escolhido para garantir a homogeneidade das soluções poliméricas.

2.2 BANCADA EXPERIMENTAL

Uma bancada experimental (Figura 10) é utilizada para verificação da redução de arrasto. Trata-se da mesma bancada utilizada por Soares e colaboradores (2015), porém com uma bomba centrífuga atuando como impelidor do fluido.



Figura 10 – Desenho esquemático da bancada experimental. Fonte: Adaptado de Soares e colaboradores (2015).

A bancada possui um tanque de armazenamento, onde a água é adicionada e é feita a diluição do polímero. O modo de operação da bancada se dá por passes. Um passe é definido pelo transporte do líquido do vaso de pressão até o tanque de armazenamento. Para iniciar o passe, a solução, que está no tanque, escoa por gravidade para o vaso de pressão. Nos ensaios realizados neste trabalho, o vaso serviu apenas como um segundo tanque de armazenamento. Após o total escoamento para o vaso, a válvula à montante é fechada. Após o vaso de pressão, encontra-se uma bomba centrífuga, a qual é acionada por um inversor de frequência controlado por computador. Posteriormente à bomba vem a seção principal da bancada, que possui um medidor de vazão eletromagnético e três transdutores de pressão. As tomadas de pressão estão espaçadas de 0,5 m, resultando em 1 metro a distância do primeiro ao terceiro transdutor de pressão. Ao final da seção principal, o fluido retorna ao tanque de armazenamento inicial e o passe é finalizado, ou seja, pode-se iniciar um novo ciclo ao abrir a válvula à montante do vaso. As especificações técnicas dos equipamentos citados foram apresentadas por Sandoval (2015) e os nomes dos modelos podem ser encontrados no Anexo A deste trabalho.

A bomba centrífuga pode ser acionada configurando-se uma vazão constante. Desta forma, o inversor de frequência ajusta a rotação da bomba para atingir a vazão

escolhida pelo usuário. Os dados do medidor de vazão e dos transdutores de pressão são coletados pelo supervisório da plataforma *LabVIEW* da *National Instruments*. Ao final de cada passe, os dados são exportados para uma planilha onde é feito o tratamento estatístico baseado no Critério de Chauvenet. Este é um conhecido método de eliminação de *outliers*, ou dados estranhos ao conjunto (HOLMAN, 2012, p. 90-93).

Antes dos ensaios de redução de arrasto, é feita a validação da bancada para verificar a confiabilidade dos equipamentos. Para isso, é utilizada apenas água, sem adição polimérica. O teste de validação é feito para diversas vazões, o que resultará em números de Reynolds diferentes.

O número de Reynolds, Re, é calculado pela Eq. 7:

$$Re = \frac{\rho \bar{u} D}{\eta},\tag{7}$$

sendo ρ a massa específica do fluido, \bar{u} a velocidade média do escoamento, D o diâmetro interno do tubo liso, e η a viscosidade do fluido. O fator de atrito de Fanning em regime laminar é obtido pela Eq. 8:

$$f = 16/Re. \tag{8}$$

Já em regime turbulento, para água em tubos lisos e $Re < 10^5$, pode-se utilizar a correlação de Blasius, através da Eq. 9:

$$f = 0.079 \times Re^{-0.25}.$$
 (9)

O fator de atrito da bancada, obtido experimentalmente, é calculado pela Eq. 10, considerando o diâmetro constante e escoamento completamente desenvolvido.

$$f = \frac{D}{2\rho\bar{u}^2} \left(\frac{\Delta p}{l}\right),\tag{10}$$

onde Δp é a queda de pressão e l é a distância entre os transdutores de pressão. A queda de pressão é obtida pelos dados dos transdutores, enquanto o termo da velocidade média é calculado por meio da medida de vazão informada pelo medidor eletromagnético.

No teste de validação (Figura 11) tendo água como fluido, foi obtida uma diferença máxima de 1,7% entre os fatores de atrito de Blasius e o experimental. Esse baixo valor indica boa exatidão dos equipamentos da bancada.



Figura 11 – Ensaio de validação da bancada experimental.

Com os dados de fator de atrito encontrados, é possível obter uma equação que corresponde ao fator de atrito da bancada (f_0). Apesar da fórmula de Blasius ter sido comprovada pelo teste de validação, a equação do fator de atrito experimental representa o escoamento de forma mais precisa. Portanto, a Eq. 11 é a utilizada posteriormente nos testes de redução de arrasto.

$$f_0 = 0.0971 \times Re^{-0.267}.$$
 (11)

Após cada teste de redução de arrasto, é realizada a limpeza da bancada. Para isso, primeiramente a solução é drenada através da válvula localizada no fundo do vaso de pressão. Em seguida, coloca-se uma quantidade em torno de 100 L de água no tanque de armazenamento e impõe-se um ciclo em circuito fechado por cerca de 10 minutos. Ao final, toda a água é drenada novamente e dessa forma a bancada fica livre de vestígios de polímeros e outros testes podem ser iniciados.

Para o preparo das soluções testadas na bancada experimental, foi utilizada a balança da fabricante MI Equipamentos, modelo WT 1000, com precisão de 10 g.

Soluções concentradas foram preparadas em recipientes de 40 kg. Diferentemente das soluções para caracterização reológica, as soluções na bancada experimental foram preparadas com água filtrada como solvente, pois o medidor de vazão eletromagnético não apresenta funcionamento adequado com água deionizada. A filtrada é obtida em maior quantidade e é um bom substituinte para a água deionizada (SOARES *et al.*, 2015). Os recipientes eram armazenados por 48 horas, em temperatura de 16 °C, em um ambiente com ar-condicionado próximo à bancada experimental. Após esse período, o conteúdo era despejado no tanque de armazenamento da bancada experimental, seguido por mais 60 kg de água filtrada, resultando em 100 kg de solução final. Após essa mistura, esperava-se 1 hora para a diluição completa. Um bastão de madeira era utilizado para ajudar na diluição. Antes do início de cada teste, uma pequena amostra era retirada para medição de viscosidade no reômetro.

O Anexo A apresenta uma análise das incertezas dos testes na bancada experimental. As incertezas no cálculo do fator de atrito não são superiores a 1,4%, mostrando que os resultados obtidos e apresentados são confiáveis.

Com o propósito de verificar a repetibilidade dos resultados da bancada, foram realizados dois testes de mesma concentração e mesmo tempo de diluição (Figura 12). Os preparos das soluções ocorreram em dias diferentes, assim como as realizações dos testes. Percebe-se que os resultados atingiram valores muito próximos, o que indica a boa repetibilidade dos equipamentos da bancada e da diluição.



Figura 12 – Repetibilidade da bancada experimental.

3 RESULTADOS

O principal polímero analisado neste trabalho é a goma diutana, enquanto a goma xantana, o óxido de polietileno e a poliacrilamida são utilizados para efeitos comparativos e complementação das análises.

Este capítulo apresenta, na seção 3.1, os resultados da caracterização reológica das soluções poliméricas. Dessa forma é possível compreender o comportamento da solução de goma diutana através de vários aspectos, como a viscosidade específica, viscosidade à taxa de cisalhamento nula e infinita, *flow curves* (ou curvas de viscosidade), efeito da concentração e temperatura sobre os valores de viscosidade, módulos de armazenamento e de perda e fator de atrito. De posse dessas informações, pode ser avaliado na seção 3.2 o comportamento da goma diutana como agente redutor de arrasto. São apresentados os efeitos da concentração e número de Reynolds na redução de arrasto. É também observada a desagregação sofrida pela solução de goma diutana ao longo do experimento. Ademais, analisa-se o impacto da degradação biológica na redução de arrasto. Em seguida, é realizada a comparação com outros polímeros e, por fim, é mostrado também o efeito da mistura da goma diutana com polímero flexível.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

A caracterização das soluções é dividida em viscosidade específica (3.1.1), *flow curves* (3.1.2), concentração de *overlap* (3.1.3), efeitos da variação de temperatura e concentração (3.1.4), módulos de armazenamento e de perda (3.1.5) e fator de atrito (3.1.6).

3.1.1 Viscosidade específica

Como explicado na seção 2, a viscosidade específica, η_{esp} , representa o incremento na viscosidade dado pelo polímero. Polímeros de alto peso molecular possuem

capacidade de aumentar intensamente a viscosidade das soluções nas quais estão diluídos, mesmo em baixas concentrações (FLORY, 1953, p. 309-311). Logo, quanto maior o peso molecular, maior será o incremento na viscosidade, ou maior será a viscosidade específica. As medidas de viscosidade específica das soluções de goma diutana e goma xantana estão apresentadas na Figura 13.



Figura 13 – Viscosidade específica das soluções de DG e XG.

Percebe-se que a inclinação da reta da viscosidade específica da goma diutana é superior à da goma xantana. Consequentemente, o incremento da concentração de goma diutana leva a maior variação na viscosidade da solução. Portanto, aparentemente, a goma diutana possui maior peso molecular do que a goma xantana. Ademais, como apresentado por Virk (1967), Paterson e Abernathy (1970), Choi e colaboradores (2000) e Pereira e Soares (2012), polímeros de maior peso molecular apresentam maior capacidade de redução de arrasto. Desta maneira, espera-se que a goma diutana apresente maior redução de arrasto. Mais informações acerca da influência do peso molecular serão discutidas na subseção de concentração de *overlap*.
3.1.2 Viscosidade cisalhante e modelo reológico

As *flow curves*, ou curvas de viscosidade, representam a relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento. Elas são mostradas na Figura 14. Os testes foram realizados para uma faixa de concentrações entre 10 a 10000 ppm, porém apenas algumas curvas foram apresentadas, com intuito de facilitar a observação.



Figura 14 – Flow curves da goma diutana.

Pode-se perceber o comportamento pseudoplástico do material em concentrações tão baixas quanto 25 ppm. Ademais, esse comportamento torna-se mais proeminente à medida em que a concentração aumenta. As curvas de ajuste foram baseadas na equação de Carreau-Yasuda, Eq. 12, na qual $\eta_0 \in \eta_{\infty}$ representam as viscosidades à taxa de cisalhamento nula e à taxa de cisalhamento infinita, respectivamente.

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{[1 + (\lambda_{CY} \dot{\gamma})^a]^{n/a}}.$$
(12)

Os outros parâmetros, $\dot{\gamma}$, λ_{CY} , $n \in a$ representam, respectivamente, a taxa de cisalhamento, a constante de tempo, o expoente da lei de potência e um parâmetro que descreve a transição entre as regiões planas do início e final das curvas

(YASUDA; ARMSTRONG; COHEN, 1981). Os parâmetros de cada ajuste de curva realizado estão mostrados na Tabela 1.

<i>c</i> (ppm)	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	λ _{CY} (s)	n	а
10	0,2800	0,0011	17,00	0,21	0,17
20	0,3200	0,0011	18,00	0,21	0,18
25	0,3300	0,0011	25,00	0,22	0,18
37,5	0,3500	0,0011	20,00	0,25	0,19
40	0,3500	0,0011	20,00	0,26	0,19
50	0,4000	0,0012	25,00	0,29	0,20
60	0,4000	0,0012	27,00	0,30	0,20
75	0,4500	0,0012	28,00	0,29	0,21
80	0,4500	0,0013	28,00	0,29	0,24
100	0,5000	0,0013	30,00	0,30	0,25
150	0,7000	0,0014	30,00	0,30	0,80
200	0,8000	0,0016	33,00	0,32	0,80
250	1,0100	0,0018	35,00	0,35	1,00
300	1,2000	0,0018	40,00	0,32	1,20
400	1,3000	0,0021	9,00	0,20	0,70
500	1,5000	0,0021	9,00	0,21	1,10
750	4,0000	0,0025	9,00	0,15	1,60
1000	5,5000	0,0031	10,00	0,13	1,60
2000	10,0000	0,0039	11,00	0,14	1,80
2500	15,0000	0,0039	14,00	0,17	1,80
4000	26,0000	0,0054	21,00	0,18	1,70
5000	30,0000	0,0054	21,00	0,20	1,90
6000	45,0000	0,0061	26,00	0,19	1,80
7500	84,0000	0,0064	38,00	0,18	2,30
8000	90,0000	0,0067	38,00	0,16	2,30
10000	190,0000	0,0086	50,00	0,14	3,00

Tabela 1 – Parâmetros de Carreau-Yasuda para soluções de goma diutana.

O comportamento viscoelástico da goma diutana já foi analisado por outros pesquisadores (SAKATA *et al.*, 2003; LI *et al.*, 2017). Navarrete e Shah (2001) mostraram que a goma diutana apresenta comportamento mais afinante que a goma xantana. Xu e colaboradores (2015) atribuem essa característica a uma perfeita conformação dupla hélice da DG, a qual consegue aderir maior quantidade de moléculas de água em seu interior. A goma xantana apresenta uma estrutura irregular e com ligações mais fracas (WYATT; GUNTHER; LIBERATORE, 2011).

Portanto, a estrutura molecular mais forte e a maior retenção de água (SONEBI, 2006) levam a maior viscoelasticidade da DG em relação à XG.

3.1.3 Concentração de overlap

A concentração de *overlap* é considerada aquela que separa as soluções diluídas das concentradas. Ou seja, abaixo dessa concentração, a solução é considerada diluída. Isso significa que não há interações consideráveis entre as moléculas poliméricas. Já acima da concentração de *overlap*, as moléculas começam a interagir e uma influencia no movimento da outra (LAUNAY; CUVELIER; MARTINEZ-REYES, 1997).

Como observado na subseção anterior, a viscosidade à taxa de cisalhamento nula, η_0 , aumenta com o incremento da concentração polimérica. Essa dependência é um método de determinação da concentração de *overlap* (RODD; DUNSTAN; BOGER, 2000) e pode ser analisada observando a Figura 15.



Figura 15 – Concentração de overlap.

Percebe-se que, em soluções mais diluídas, o incremento da concentração leva a um menor aumento da viscosidade. Portanto, a quantidade de moléculas poliméricas ainda não é suficiente para produzir maiores interações intermoleculares. Isso é representado pela baixa inclinação da reta. No entanto, a partir de uma determinada concentração, a distância média entre as moléculas diminui, gerando maiores interações. Então, o incremento da concentração passa a ter maior impacto e esse efeito é representado pela maior inclinação da reta nas soluções mais concentradas. A concentração na qual ocorre a mudança entre as duas situações discutidas é chamada concentração de *overlap*, c*.

A concentração de overlap encontrada para goma diutana foi de 375 ppm. Xu e colaboradores (2015) obtiveram valor de 120 ppm para goma diutana e 410 ppm para goma xantana. Pereira, Andrade e Soares (2013) e Wyatt e colaboradores (2011), utilizando as mesmas técnicas e água deionizada como solvente, encontraram diferentes valores para goma xantana: 940 ppm e 70 ppm, respectivamente. Esses valores discrepantes podem ser resultado da dificuldade de obtenção da concentração de overlap, visto que suaves mudanças nas inclinações das retas causam grandes alterações no valor de c*. Apesar disso, é fato que a concentração de overlap está relacionada ao peso molecular do polímero. Quanto maior o peso molecular, maiores e mais frequentes serão as interações intermoleculares, e consequentemente, reduzindo a concentração de overlap. Portanto, de acordo com os valores encontrados por Xu e colaboradores (2015), a goma diutana apresenta maior peso molecular do que a XG, fato corroborado por Navarrete, Seheult e Coffey (2000). Dessa maneira, o maior peso molecular da DG sugere que suas soluções apresentarão maior redução de arrasto do que as soluções de XG.

3.1.4 Efeitos da temperatura e concentração da solução polimérica de DG sobre a viscosidade cisalhante

A Figura 16 apresenta a variação da viscosidade η_{∞} em relação à concentração e temperatura, comparando com os valores obtidos para goma xantana por Pereira (2012).



Figura 16 – Viscosidade da DG e XG em função da concentração (A) e temperatura (B).

Pode-se notar, na Figura 16 – A, que a viscosidade da goma diutana foi superior à da goma xantana para toda a faixa de concentração mostrada. Isso reforça a ideia de que a estrutura molecular da goma diutana é mais complexa que a da goma xantana, como mostrado por Li e colaboradores (2017).

A estrutura de dupla hélice da goma diutana (LEE; CHANDRASEKARAN, 1991) é a responsável pela maior estabilidade térmica do polímero, como afirmado por Sakata e colaboradores (2003), Xu e colaboradores (2015) e Li e colaboradores (2017). Entretanto, os autores não apresentaram os dados de variação de viscosidade com o aumento de temperatura. Foram realizados testes de viscosidade da solução de 100 ppm para diferentes temperaturas, como pode ser observado na Figura 16 – B. Pode-se notar que a queda da viscosidade da goma diutana é semelhante à variação da goma xantana, ambas em torno de 0,016 mPa.s/°C.

3.1.5 Módulos de armazenamento e de perda (G' e G")

Uma maneira de conhecer o grau de elasticidade e de viscosidade de um material é através da medição dos módulos de armazenamento (ou elástico, G') e de perda (ou viscoso, G") com varredura de frequência. O módulo de armazenamento representa a energia armazenada pela estrutura elástica do material. Já o módulo de perda

representa a parte viscosa, ou a quantidade de energia dissipada pelo material (CHHABRA; RICHARDSON, 2008, p. 97-101). De fato, G' e G'' informam sobre a microestrutura, ou seja, indicam o nível de ordenamento das ligações intermoleculares (ROSCOE, 1980).

Antes de iniciar o teste de varredura de frequência, é necessário definir um parâmetro experimental, o qual será conhecido através da varredura de tensão. Conforme explicado na seção 2, os testes de varredura de tensão e de frequência foram os únicos, deste trabalho, realizados com geometria cone-placa lisa de ângulo 1° (rotor C60/1° Ti).

No ensaio de varredura de tensão, o rotor aplica uma faixa de tensões, com uma frequência definida de 1 Hz, como também utilizado por Fernandes e colaboradores (2017). A Figura 17 apresenta os resultados.



Figura 17 – Varredura de tensão para os módulos de armazenamento (A) e de perda (B).

Nota-se que as curvas possuem uma região constante, onde G' e G' são independentes da tensão. Após uma determinada tensão, que aumenta com o incremento da concentração, essa independência acaba. Ela representa o limite de escoamento do material. A partir de então, a estrutura interna é destruída e o material sofre escoamento. O valor de 0,1 Pa encontra-se na faixa de tensão na qual G' e G' são constantes. Portanto, o ensaio de varredura de frequência foi então

configurado para uma tensão de 0,1 Pa. Os resultados deste ensaio estão mostrados na Figura 18.



Figura 18 – Varredura de frequência para os módulos de armazenamento (A) e de perda (B).

Pode-se perceber que o incremento na concentração aumenta os valores de G' e G". Isso significa que, com o aumento da concentração polimérica, a estrutura do material aumenta sua capacidade de armazenamento e de dissipação de energia. Além disso, o incremento da concentração aumenta a independência de G' e G" com relação à frequência, o que indica que soluções mais concentradas apresentam maior estabilidade dos módulos elástico e viscoso. Nesse sentido, alguns dados não puderam ser apresentados. São os pontos nas extremidades das curvas abaixo de 1000 ppm, os quais o reômetro não foi capaz de fornecer repetibilidade dos dados, visto que a sensibilidade do equipamento não foi suficiente para a medição.

Com intuito de melhor compreender a relação entre os módulos de armazenamento e de perda, mostra-se na Figura 19 a razão entre G' e G".



Figura 19 – Razão entre os módulos de armazenamento, G', e de perda, G".

Um importante parâmetro a ser observado é o momento no qual o módulo elástico passa a ser superior ao módulo viscoso, ou seja, a frequência relacionada à G'/G'' = 1, ou frequência de *crossover*. Ela representa o início do predomínio elástico e geralmente tende a maiores valores à medida em que a solução se torna mais diluída e a estrutura molecular desaparece (ROCHEFORT; MIDDLEMAN, 1987). Por exemplo, as frequências de *crossover* das soluções de 500 ppm e 250 ppm são aproximadamente 0,1 Hz e 7 Hz, respectivamente.

Pode-se perceber que, para a faixa de frequências testada, G' é maior que G" para concentrações acima de 750 ppm. Isso significa que há predomínio do comportamento elástico na microestrutura do material para toda a faixa de frequência. Por outro lado, quando G" é superior, a dissipação de energia é mais predominante. Esse resultado é condizente com o encontrado por Carmen García e colaboradores (2018), Li e colaboradores (2017) e Xu e colaboradores (2015) para soluções de goma diutana. Os autores compararam os módulos de armazenamento e perda de DG e XG e todos constataram que os da goma diutana são maiores, o que indica a sua maior viscoelasticidade.

3.1.6 Fator de atrito

O fator de atrito de Fanning, com as equações apresentadas na seção 2, pode ser representado em coordenadas de Prandtl-von Kármán, como na Figura 20. As curvas encontram-se em uma região limitada pela água deionizada (solvente) e pela assíntota de máxima redução de arrasto (MDR), Eq. 13:

$$1/\sqrt{f} = 17,00\log(Re\sqrt{f}) - 11,55,$$
(13)

a qual foi proposta por Pereira, Andrade e Soares (2013) como uma alternativa para a equação da MDR na geometria *double gap*.



Figura 20 – Fator de atrito de Fanning, f, em função do número de Reynolds, Re.

O aumento da concentração polimérica leva a curvas mais próximas à MDR. Esse fato indica a capacidade de redução de arrasto da goma diutana. Como exposto por Virk (1975), polímeros rígidos apresentam redução de arrasto do Tipo B, no qual o *onset* independe do número de Reynolds e ocorre a redução de arrasto mesmo para baixos *Re*. Resultados semelhantes foram encontrados por Pereira, Andrade e Soares (2013) utilizando goma xantana na mesma geometria.

3.2 REDUÇÃO DE ARRASTO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos testes realizados na bancada experimental. Primeiramente será observado o efeito que a concentração polimérica causa na queda de pressão. A partir disso, serão apresentados os resultados em termos de redução de arrasto.

3.2.1 Efeitos da concentração na queda de pressão

Os testes na bancada experimental foram realizados para uma faixa de concentrações entre 25 a 800 ppm de goma diutana, todos na mesma vazão de 4,0 m³/h, como mostrado na Figura 21.



Figura 21 – Efeito da concentração na queda de pressão.

A presença do polímero causa uma diminuição na queda de pressão sentida pelos transdutores localizados no tubo liso da bancada experimental. Esse fato é esperado para um agente redutor de arrasto, como também reportado por Virk (1967). Mais especificamente, para a goma diutana, isso já foi observado por Navarrete e Shah (2001), Ferreira e colaboradores (2005) e Sarber e colaboradores (2010). Outro

ponto importante é que não há variação significativa da queda de pressão ao longo do número de passes. Isso indica que há pouca desagregação polimérica causada pelo rotor da bomba centrífuga. Embora Sarber e colaboradores (2010) tenham feito um vago comentário acerca da possibilidade da reutilização do fluido nas operações, outros dados sobre a resistência da goma diutana não foram encontrados na literatura. Esse fenômeno poderá ser melhor analisado em termos de redução de arrasto, a ser apresentado na próxima subseção.

3.2.2 Efeitos da concentração na redução de arrasto

Como já discutido na seção 2.2, a queda de pressão observada no tubo liso pode ser interpretada como uma redução no fator de atrito. Essa variação no fator de atrito representa a redução de arrasto (DR) gerada pelo agente redutor. Na Figura 22 pode-se perceber a tradução da queda de pressão em redução de arrasto.



Figura 22 – Redução de arrasto das soluções de DG.

O incremento da concentração de DG leva ao aumento da redução de arrasto, assim como observado na queda de pressão. A solução de 25 ppm inicia com redução de arrasto em torno de 16% e atinge 14% no passe 25, enquanto que a solução de 800 ppm começa com 70% e sofre uma leve queda para 69% no passe 25. Assim como na subseção anterior, também é visível a estabilidade de DR ao longo dos passes. Esse fato é mais um indicador de que a goma diutana é um polímero rígido. Não foi encontrado relato na literatura sobre a estabilidade de redução de arrasto da DG.

A linha de máxima redução de arrasto (MDR) foi calculada utilizando os fatores de atrito da equação proposta por Virk e da equação da bancada (f_o), para o número de Reynolds do solvente (Re = 91000) na vazão de 4,0 m³/h.

Lee e Chandrasekaran (1991) observaram que a estrutura dupla hélice da goma diutana é talvez a responsável pela sua alta estabilidade térmica. Possivelmente, essa mesma estrutura também seja a explicação da ótima resistência na redução de arrasto após cisalhamento.

Apesar da alta estabilidade de DR, a goma diutana apresenta uma redução de arrasto máxima e assintótica. A redução de arrasto máxima ocorre no 1º passe, quando a solução ainda não sofreu severo cisalhamento da bomba centrífuga e a desagregação é ainda ínfima. Já a redução de arrasto assintótica ocorre no último passe, pois é quando os aglomerados de moléculas já sofreram impactos dos vórtices turbulentos do escoamento. Os valores das reduções de arrasto máxima e assintótica podem ser observados na Figura 23.



Figura 23 – Redução de arrasto máxima e assintótica das soluções de DG.

Nota-se, na Figura 23, que o incremento da concentração de DG leva ao aumento não linear nas reduções de arrasto máxima e assintótica, visto que o escoamento se aproxima cada vez mais à Assíntota de Virk. Para cada concentração ao longo da faixa testada na bancada experimental, percebe-se que as reduções de arrasto máxima e assintótica permanecem muito próximas. Observando a tendência, pode-se então considerar que, aparentemente, existe uma concentração na qual as reduções de arrasto máxima e assintótica permanecem ambas muito próximas à MDR ao longo de todo experimento. Isso significa que, teoricamente, é possível preparar uma solução de goma diutana cuja redução de arrasto permanece máxima (ou aproximadamente) mesmo após sofrer intensos e sucessivos efeitos turbulentos. Essa situação teria excelente impacto na eficiência energética de várias aplicações industriais.

Com objetivo de obter maior compreensão quanto ao comportamento do escoamento das soluções de DG em relação à MDR e à Prandtl-von Kármán, recorre-se à Figura 24. Ela representa o cenário de aumento da concentração polimérica de goma diutana em escoamento com vazão constante em duto de parede lisa.



Figura 24 – Trajetória de redução de arrasto por aumento da concentração polimérica de DG.

Pode-se perceber que o incremento da concentração polimérica leva o escoamento a se aproximar da MDR, a qual não foi atingida neste trabalho. É observado que as reduções de arrasto máximas encontram-se todas ligeiramente mais próximas da MDR do que as assintóticas, o que é esperado.

3.2.3 Efeitos da concentração na redução de arrasto relativa

Com intuito de compreender a perda de eficiência da redução de arrasto ao longo dos passes, pode-se utilizar o conceito de redução de arrasto relativa, ou DR'. Ela é definida pela razão entre a DR do passe pela DR máxima do teste ($DR' = DR/DR \ máxima$). Portanto, DR' inicia-se em 1 e decresce, sendo o valor unitário referente à redução de arrasto do primeiro passe, que também é a máxima. Observa-se os valores de DR' na Figura 25.



Figura 25 – Redução de arrasto relativa das soluções de DG.

Nota-se que, aparentemente, ocorre maior estabilidade dos pontos com o aumento da concentração polimérica. Na realidade, em baixas concentrações a redução de arrasto é menor, e dessa forma, as pequenas variações experimentais que ocorrem durante os testes representam um peso maior no cálculo de DR'. Por esse motivo, verifica-se o aumento na dispersão de pontos com a diminuição da concentração. Além disso, observa-se que o aumento da concentração polimérica leva a menor desagregação. Possivelmente, o escoamento turbulento não é suficiente para promover maior desagregação polimérica em altas concentrações.

Os resultados anteriores mostraram uma boa resistência à desagregação e altos valores de redução de arrasto proporcionados pelas soluções de goma diutana.

3.2.4 Comparação com XG

A Figura 26 apresenta os resultados de redução de arrasto para goma diutana e goma xantana. Os símbolos cheios referem-se à goma diutana e os símbolos vazios à goma xantana.



Figura 26 – Redução de arrasto da DG e XG.

Primeiramente, pode-se perceber uma queda na eficiência de redução de arrasto das soluções de goma xantana, consequência da desagregação polimérica. Essa queda na eficiência da XG também foi reportada por Soares e colaboradores (2015) e Sandoval e Soares (2016).

Observando as curvas de 50 ppm das duas soluções, as reduções de arrasto máximas diferenciam-se em torno de 6%. O mesmo pode ser percebido nas curvas de 100 ppm. Com a desagregação da goma xantana, a sua redução de arrasto assintótica atingiu praticamente a metade do valor assintótico alcançado pela goma diutana, para as mesmas concentrações. Enquanto que as reduções de arrasto das soluções de XG 50 ppm e 100 ppm caíram para 10% e 17%, as das soluções de DG mantiveram-se em 22% e 33%, respectivamente.

Em relação às curvas de 200 ppm, mesmo com o número de Reynolds de DG bem menor do que XG, é possível perceber que a goma diutana apresenta resultados bem maiores de redução de arrasto. Como o aumento de *Re* leva ao aumento da redução de arrasto, como visto por Bewersdorff e Singh (1988) e Pereira, Andrade e

Soares (2013), significa que caso as curvas de 200 ppm fossem no mesmo número de Reynolds, a diferença entre elas seria ainda maior do que está mostrado.

Com objetivo de compreender a queda da eficiência na DR das soluções de DG e XG, pode-se observar os valores de DR', apresentados na Figura 27.



Figura 27 – Redução de arrasto relativa da DG e XG.

Enquanto as soluções de DG mantiveram redução de arrasto relativa em torno de 90% após os 25 passes, as soluções de XG apresentaram uma queda considerável, atingindo aproximadamente 60% de eficiência. Esse comparativo mostra a ótima eficiência de redução de arrasto da goma diutana em relação à goma xantana. Talvez devido a esse motivo que Sarber e colaboradores (2010) comentaram que os preparos de goma diutana podiam ser reutilizados em outras operações de perfuração de poços de petróleo, enquanto que as soluções de goma xantana eram descartadas. Isso indica que a goma diutana é uma boa opção de agente redutor em casos em que não há descarte da solução, ou em casos de reutilização da solução, ou para reduzir a frequência de injeção do polímero. Com esses resultados de goma xantana, finalizam-se as comparações com o polímero biológico e rígido. Outra questão de dúvida é saber a diferença da goma diutana em relação a polímeros sintéticos e flexíveis, como PEO e PAM.

3.2.5 Comparação com PEO

Na Figura 28 são apresentados os efeitos da degradação mecânica do PEO e desagregação da DG.



Figura 28 – Redução de arrasto da DG e PEO.

É notável a forte queda da redução de arrasto das soluções de PEO, devido à degradação polimérica, que é mais perceptível nos polímeros flexíveis. Como já explicado, Horn e Merrill (1984) mostraram que os polímeros flexíveis sofrem cisão molecular na metade da cadeia polimérica. Essa degradação mecânica do PEO já foi reportada por Vanapalli, Ceccio e Solomon (2006) e, em experimentos semelhantes, também por Soares e colaboradores (2015) e Sandoval e Soares (2016).

Comparando as curvas dos dois polímeros, pode-se perceber que as soluções de PEO apresentam uma maior redução de arrasto máximo. As três concentrações se sobrepuseram ou se igualaram à goma diutana até o passe 4. A partir de então, a degradação polimérica resultou na baixa eficiência de redução de arrasto. Pode-se perceber que a solução de 200 ppm de PEO alcançou redução de arrasto assintótica menor do que a solução de 50 ppm de DG. Esse fato sugere que nos casos em que a solução sofra sucessivas degradações (cisalhamentos) é melhor utilizar pequena quantidade de DG do que uma maior quantidade de PEO. A solução de 100 ppm de PEO igualou-se à de 50 ppm de DG já no 8º passe.

A Figura 29 mostra a queda da redução de arrasto relativa das soluções de DG e PEO.



Figura 29 – Redução de arrasto relativa da DG e PEO.

É possível perceber de forma mais clara o efeito da degradação mecânica ou desagregação que os polímeros sofrem. Após 25 passes, enquanto que a DG apresentava DR' de 90%, as soluções de PEO caíram para uma faixa de 16 a 24%.

Observa-se que o aumento da concentração do polímero flexível ocasiona menor degradação polimérica. Isso também foi observado por Paterson e Abernathy (1970), Pereira, Andrade e Soares (2013) e Soares e colaboradores (2015).

Após a análise comparativa com PEO, pode-se prosseguir para a análise com PAM, que também é um polímero flexível, porém sofre menor efeito de degradação mecânica (VANAPALLI; CECCIO; SOLOMON, 2006).

3.2.6 Comparação com PAM

A Figura 30 mostra o efeito da degradação mecânica e da desagregação das soluções de PAM e DG, respectivamente.



Figura 30 – Redução de arrasto da DG e PAM.

Este foi o caso em que os números de Reynolds dos dois polímeros mais variaram, chegando a uma diferença de 17000 nas soluções de 200 ppm. Ainda assim, podese notar que as soluções de PAM, assim como PEO, apresentaram maior DR máxima em comparação à DG. As curvas de PAM foram maiores até o passe 5, 3 e 1, para as soluções de 50, 100 e 200 ppm, respectivamente. Isso indica que o incremento na concentração de DG leva a um aumento maior na redução de arrasto do que o mesmo incremento de PAM.

Outro ponto a ser observado é a queda da redução de arrasto devido à degradação pela cisão molecular da PAM. Assim como o PEO, essa queda também foi observada por Vanapalli, Ceccio e Solomon (2006), Soares e colaboradores (2015) e Sandoval e Soares (2016). A redução de arrasto da solução de 100 ppm de PAM atingiu a DR de 50 ppm de DG no passe 15, enquanto que a solução de 200 ppm de PAM atingiu a DR de 100 ppm de DG já passe 8. Vanapalli, Ceccio e Solomon (2006) reportaram que as macromoléculas de PAM sofrem menos cisões do que PEO devido a maior estabilidade de suas ligações moleculares.

Assim como mostrado nos outros comparativos, apresenta-se também a redução de arrasto relativa das soluções de PAM na Figura 31.



Figura 31 – Redução de arrasto relativa da DG e PAM.

E mais perceptível a forte queda de redução de arrasto devido ao cisalhamento. As soluções de PAM apresentaram redução de arrasto relativa em uma faixa de 30 a 48% no passe 25. Conforme explicado anteriormente, fica claro que a PAM é mais

resistente que o PEO, porém os dois polímeros flexíveis sofrem mais degradação do que a rígida XG, como também observado por Soares e colaboradores (2015).

Com isso os comparativos entre as soluções poliméricas são finalizados. É perceptível que a goma diutana sofre baixa desagregação e mantém alta redução de arrasto em comparação com XG, PEO e PAM. Porém, por se tratar de um biopolímero, é interessante compreender qual o efeito da degradação biológica na redução de arrasto.

3.2.7 Efeitos da degradação biológica

A Figura 32 mostra a trajetória da redução de arrasto da solução de 200 ppm de DG ao longo de 28 dias de testes.



Figura 32 – Efeito da degradação biológica na solução de DG.

Pode-se perceber que, do dia do teste até 3 dias após o teste, a redução de arrasto sofre uma queda suave. Enquanto ao final do dia do teste (25 passes) a DR estava em torno de 47%, após o final do terceiro dia (70 passes) atingiu aproximadamente 42%. Entre o 3º e 4º dia após o teste, surge uma diferença mais perceptível entre os resultados. Com 10 dias após o teste, no passe 110, a solução ainda apresentava

redução de arrasto em torno de 24%. Esse valor é próximo aos resultados do passe 25 da solução de 50 ppm de DG, 200 ppm de XG e 200 ppm de PAM, e passe 15 da solução de 200 ppm de PEO. Após quase um mês de testes, a solução ainda apresentava cerca de 8% de redução de arrasto.

Esse efeito da degradação biológica da solução de goma diutana ainda não foi relatado na literatura. Em experimentos semelhantes, mucilagem de quiabo e babosa perderam habilidade de redução de arrasto em menos de 10 dias de testes (COELHO *et al.*, 2016; SOARES *et al.*, 2019). O processo de biodegradação baseiase no consumo das cadeias poliméricas por bactérias e fungos, pois representam fonte de energia para esses micro-organismos (NAIR *et al.*, 2017). Uma forma de reduzir ou eliminar a biodegradação é com o uso de biocidas químicos ou aplicação de luz ultravioleta, por exemplo.

Analisando a Figura 32, vale ressaltar que a degradação biológica não teve efeito na desagregação polimérica. Ou seja, ao observar cada dia de teste separadamente, nota-se que a solução apresentou alta resistência ao cisalhamento do primeiro ao último passe do dia.

Os bons resultados quanto à degradação mecânica e biológica da goma diutana mostram os benefícios que ela proporciona como agente redutora de arrasto. Como foi observado nos testes comparativos com os polímeros flexíveis, estes apresentaram maior redução de arrasto máxima, ou seja, redução de arrasto acima da DG para os primeiros passes. Esse fato levanta o questionamento se a mistura da goma diutana com um polímero flexível resultará em uma solução que une os bons resultados de redução de arrasto inicial dos flexíveis com a resistência mecânica da DG.

3.2.8 Redução de arrasto com mistura de polímeros

Na Figura 33 são apresentados os resultados da redução de arrasto da solução de mistura de 50 ppm de DG e 50 ppm de PEO, ou seja, uma solução com 100 ppm de polímero. Os resultados de DG e PEO sozinhos são os mesmos mostrados nas figuras anteriores. A linha vermelha contínua representa a previsão da redução de arrasto da mistura das soluções, dada pela Eq. 14 (REDDY; SINGH, 1985):

$$Soma = DR_1 \times W_1 + DR_2 \times W_2, \tag{14}$$

onde os termos DR_1 , DR_2 , W_1 e W_2 são as reduções de arrasto e fração em peso dos componentes. Para os casos apresentados neste trabalho, $W_1 = W_2 = 0,5$. Caso os dados experimentais resultem em valores acima da soma dada pela Eq. 14, considera-se que ocorreu sinergia positiva. Caso contrário, considera-se sinergia negativa (DINGILIAN; RUCKENSTEIN, 1974; MALHOTRA; CHATURVEDI; SINGH, 1988).



Figura 33 – Redução de arrasto da mistura de 100 ppm de polímero.

Pode-se perceber que, nos primeiros passes, a mistura das soluções não foi suficiente para fornecer redução de arrasto superior à da solução de 100 ppm de PEO. Porém, foi superior à solução de 100 ppm de DG. Já a partir do 5º passe, a mistura apresentou resultados inferiores à da solução de 100 ppm de DG, porém superiores à da solução de 100 ppm de PEO. Ou seja, apesar da DR dos primeiros passes da mistura ser menor que PEO e maior que DG, a mistura apresentou maior resistência ao cisalhamento. Isso sugere que as moléculas flexíveis do PEO tornam-se menos susceptíveis à degradação quando misturadas com polímero rígido. Sobre isso, Reddy e Singh (1985) e Mohsenipour e Pal (2013) argumentam que essa melhora deve-se à mudança na conformação das moléculas flexíveis ocasionada pela presença de um material rígido, alterando de uma forma em espiral para uma

mais estendida. Já Sandoval e Soares (2016) acreditam que a mistura também leva à formação de agregados, os quais impactam positivamente na redução de arrasto. De fato, ambas as hipóteses indicam que o aumento do comprimento médio molecular da mistura, em relação a uma conformação em espiral menor ou moléculas desagregadas, está associado à maior DR.

Em comparação à soma das soluções de 100 ppm, a mistura apresentou resultados superiores durante todo o experimento. Isso indica que a mistura apresentou sinergia positiva, ou seja, obteve resultados superiores aos da soma das soluções. Também é importante observar que a redução de arrasto assintótica da mistura alcançou 26%, enquanto que a da solução de PEO 100 ppm atingiu 10%.

Outro teste de mistura de polímeros foi realizado com concentrações de 200 ppm de DG e PEO. Os resultados encontram-se na Figura 34.



Figura 34 – Redução de arrasto da mistura de 200 ppm de polímero.

O mesmo efeito do teste anterior pode ser percebido. A mistura das soluções de 100 ppm de DG e PEO resultou na solução de 200 ppm de polímero. Esta mistura apresentou resultado superior ao da solução de 200 ppm de DG, porém foi inferior ao de 200 ppm de PEO, exceto no 4º passe. A partir do 5º passe, a mistura obteve DR inferior ao da solução de 200 ppm de DG e superior ao de 200 ppm de PEO.

Em relação à soma, ela foi inferior à mistura em todos os passes. Isso indica que continuou existindo sinergia positiva. Ademais, a redução de arrasto assintótica da mistura (42%) atingiu mais que o dobro da solução de 200 ppm de PEO (18%). Mais uma vez, observa-se a melhora na resistência à degradação em relação à solução pura de polímero flexível.

Foi observada sinergia positiva em todos os testes. Eles foram realizados com a mesma proporção mássica, com cada componente correspondendo à metade em peso da solução total. Sendo assim, é possível que exista uma combinação na qual a sinergia é máxima (REDDY; SINGH, 1985). Porém, devido ao consumo de grande quantidade de polímeros em cada teste, outras combinações não foram executadas.

A mistura das soluções de goma diutana e PAM não foram realizadas, pois Sandoval e Soares (2016) mostraram que o efeito da combinação de um polímero rígido (XG) com outro flexível foi mais positivo com PEO do que com PAM. Além disso, a grande quantidade de polímero necessária para o preparo das soluções na bancada e o custo elevado da PAM inviabilizaram os estudos de sinergia com este polímero.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A goma diutana, por se tratar de um recente biopolímero, carece de informações acerca de suas propriedades reológicas e sobre sua eficiência como agente redutor de arrasto. Com intuito de esclarecer algumas das diversas lacunas existentes, foram realizados experimentos de caracterização reológica e de redução de arrasto da goma diutana.

Os testes de caracterização reológica foram efetuados em reômetro e viscosímetro capilar. Os resultados mostraram que a goma diutana tem alta capacidade em aumentar a viscosidade da solução e apresenta alto comportamento pseudoplástico. Em relação à goma xantana, a goma diutana apresenta menor concentração de *overlap*, o que sugere que possui maior peso molecular. Visto que o peso molecular é um fator importante na redução de arrasto, espera-se que a goma diutana apresente maior redução de arrasto do que a goma xantana, o que foi confirmado. Além disso, a goma diutana apresenta predomínio do módulo de armazenamento, o que indica uma estrutura interna mais elástica mesmo em soluções pouco concentradas.

Segundo a literatura, a goma diutana apresenta maior estabilidade térmica em relação a outros polímeros, devido à estável conformação dupla hélice que possui. Não foram realizados testes para demonstrar essa estabilidade. Em experimentos de variação da viscosidade com a temperatura, não foi possível perceber nenhuma diferença considerável entre a goma diutana e a goma xantana.

Nos testes em bancada experimental, a goma diutana apresentou alta redução de arrasto, como previsto na literatura. As soluções mantiveram bons resultados ao longo de todo experimento, o que demonstrou alta resistência mecânica da goma diutana. Aparentemente, a estrutura de dupla hélice pode, também, ser responsável pela alta estabilidade de redução de arrasto. Dessa forma, a alta redução de arrasto inicial, aliada à alta resistência mecânica, fazem da goma diutana uma ótima opção para contribuir na eficiência energética de diversas aplicações industriais. Ainda não havia sido registrada na literatura a alta estabilidade de redução de arrasto da goma diutana.

Comparando os resultados com goma xantana, um outro polímero rígido, esta apresenta menor redução de arrasto ao longo de todo o teste, como esperado. Ademais, a goma xantana sente maior efeito de desagregação.

Já em relação aos polímeros flexíveis PEO e PAM, estes apresentaram maior redução de arrasto nos primeiros passes dos experimentos. Porém, por sofrerem intensa degradação mecânica, as reduções de arrasto finais, ou assintóticas, atingiram valores bem menores do que as das soluções de goma diutana.

Além da resistência mecânica, observou-se pela primeira vez a alta resistência biológica da goma diutana. A solução manteve significativos valores de redução de arrasto mesmo após 28 dias de testes. Portanto, ainda que os efeitos biológicos sejam consideráveis em aplicações industriais de longo período de tempo, a goma diutana mostra-se uma escolha favorável em relação a outros biopolímeros.

Com intuito de reunir a boa redução de arrasto inicial com a boa resistência à desagregação, foram testadas misturas das soluções de goma diutana e de PEO. Foi encontrada sinergia positiva e, aparentemente, a mistura atenuou os efeitos de degradação sofridos pelo polímero flexível. Não são conhecidas aplicações de mistura polimérica com goma diutana com intuito de melhoria na redução de arrasto.

Apesar de terem sido realizados alguns testes analisando o impacto da variação de temperatura na viscosidade, a alteração térmica pode ter um efeito na redução de arrasto da solução de goma diutana. Especialmente se forem consideradas aplicações em condições críticas de temperatura, como na indústria de petróleo, o efeito da variação de temperatura deve ser observado. Portanto, entende-se a necessidade de que se analise a redução de arrasto da goma diutana com variação de temperatura.

Além disso, a presença de sal, situação também comum na indústria de petróleo, pode afetar o desempenho da goma diutana como agente redutora de arrasto. Em vista disso, testes na bancada experimental podem ser realizados com soluções salinas. Dessa forma, poderá ser avaliado o impacto da solução salina na redução de arrasto da goma diutana.

REFERÊNCIAS

ARBAA'IN, N.; ROSLAN, R.; ISMAIL, J.; RAHIM, M. H. A. Modification of diutan gum to enhance rheological properties for oil and gas application. **AIP Conference Proceedings**, [s.l.], v. 2030, p.1-5, fev. 2018.

BANERJEE, P.; MUKHERJEE, I.; BHATTACHARYA, S.; DATTA, S.; MOULIK, S. P.; SARKAR, D. Sorption of water vapor, hydration, and viscosity of carboxymethylhydroxypropyl guar, diutan, and xanthan gums, and their molecular association with and without salts (NaCl, CaCl₂, HCOOK, CH₃COONa, (NH₄)₂SO₄ and MgSO₄) in aqueous solution. **Langmuir**, [s.l.], v. 25, n. 19, p.11647-11656, 6 out. 2009.

BEWERSDORFF, H.-W.; SINGH, R. P. Rheological and drag reduction characteristics of xanthan gum solutions. **Rheologica Acta**, [s.l.], v. 27, n. 6, p.617-627, nov. 1988

BURGER, E. D.; CHORN, L. G.; PERKINS, T. K. Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing prudhoe bay crude oil. **Journal of Rheology**, [s.l.], v. 24, n. 5, p.603-626, out. 1980.

_____; MUNK, W. R.; WAHL, H. A. Flow increase in the Trans Alaska Pipeline through use of a polymeric drag-reducing additive. **Journal of Petroleum Technology**, [s.l.], v. 34, n. 02, p.377-386, 1 fev. 1982.

CARMEN GARCÍA, M.; CARMONA, J. A.; SANTOS, J.; CARMEN ALFARO, M.; MUÑOZ, J. Effect of temperature and shear on the microstructure of a microbial polysaccharide secreted by *Sphingomonas* species in aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 118, p.2071-2075, out. 2018.

CHHABRA, R. P.; RICHARDSON, J. F. Rheometry for non-Newtonian fluids: Oscillatory shear measurements. In: _____. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology:** Engineering Applications. 2. ed. [s.l.]: Elsevier, 2008. Cap. 2. p. 97-101.

CHOI, H. J.; KIM, C. A.; SOHN, J. I.; JHON, M. S. An exponential decay function for polymer degradation in turbulent drag reduction. **Polymer Degradation and Stability**, [s.l.], v. 69, n. 3, p.341-346, set. 2000.

CHOWDHURY, T. A.; LINDBERG, B.; LINDQUIST, U.; BAIRD, J. Structural studies of an extracellular polysaccharide, S-657, elaborated by *Xanthomonas* ATCC 53159. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 164, p.117-122, jul. 1987.

COELHO, E. C.; BARBOSA, K. C. O.; SOARES; E. J.; SIQUEIRA, R. N.; FREITAS, J. C. C. Okra as a drag reducer for high Reynolds numbers water flows. **Rheologica Acta**, [s.l.], v. 55, n. 11-12, p.983-991, 14 out. 2016.

COLEMAN, H. W.; STEELE, W. G. **Experimentation, validation, and uncertainty analysis for engineers.** 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. 317 p.

DILTZ, S.; ZELLER, S. G. Location of O-acetyl groups in S-657 using the reductivecleavage method. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 331, n. 3, p.265-270, abr. 2001.

DINGILIAN, G.; RUCKENSTEIN, E. Positive and negative deviations from additivity in drag reduction of binary dilute polymer solutions. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 20, n. 6, p.1222-1224, nov. 1974.

DUBIEF, Y.; WHITE, C. M.; TERRAPON, V. E.; SHAQFEH, E. S. G.; MOIN, P.; LELE, S. K. On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows. **Journal of Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 514, p.271-280, 10 set. 2004.

DUVARCI, O. C.; YAZAR, G.; KOKINI, J. L. The SAOS, MAOS and LAOS behavior of a concentrated suspension of tomato paste and its prediction using the Bird-Carreau (SAOS) and Giesekus models (MAOS-LAOS). **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 208, p.77-88, set. 2017.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. D-glucurono-6-deoxy-L-manno-D-glucan, acetate, calcium magnesium potassium sodium salt (diutan gum); Exemption from the requirement of a tolerance. **Federal Register**, [s.l.], v. 81, n. 113, p.38101-38104, jun. 2016.

FABULA, A. G. Fire-fighting benefits of polymeric friction reduction. **Journal of Basic Engineering**, [s.l.], v. 93, n. 3, p.453-455, 1971.

FERNANDES, R. R.; ANDRADE, D. E. V.; FRANCO, A. T.; NEGRÃO, C. O. R. The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material. **Journal of Rheology**, [s.l.], v. 61, n. 5, p.893-903, set. 2017.

FERREIRA, M. V. D.; COSTA, F. G. da; LOPES, L.; FIGUEIREDO, M. S.; LUCAS, E. F. Avaliação de polímeros com potencial de redução de arraste usados em fluidos de perfuração. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 8., 2005, Águas de Lindoia. **Anais**... [s.l.]: CBPol, 2005. p.880-881.

FLORY, P. J. Determination of molecular weights: Intrinsic viscosities in relation to molecular weights of high polymers. In: _____. **Principles of Polymer Chemistry.** New York: Cornell University Press, 1953. Cap. 8. p. 309-311.

HOLMAN, J. P. Analysis of experimental data: The Gaussian or normal error distribution. In: _____. **Experimental Methods for Engineers.** 8. ed. New York: Mcgraw-hill, 2012. Cap. 3. p. 90-93.

HORN, A. F.; MERRILL, E. W. Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow. **Nature**, [s.l.], v. 312, n. 5990, p.140-141, nov. 1984.

JCGM - JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. JCGM 100:2008: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement. **JCGM**, [s.l.], 1st ed., 2008. 120 p. KAMENEVA, M. V. Microrheological effects of drag-reducing polymers *in vitro* and *in vivo*. **International Journal of Engineering Science**, [s.l.], v. 59, p.168-183, out. 2012.

KAUR, V.; BERA, M. B.; PANESAR, P. S.; KUMAR, H.; KENNEDY, J. K. Welan gum: Microbial production, characterization, and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 65, p.454-461, abr. 2014.

KHATAMI, H.; O'KELLY, B. C. Prevention of bleeding of particulate grouts using biopolymers. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 192, p.202-209, dez. 2018.

LAUNAY, B.; CUVELIER, G.; MARTINEZ-REYES, S. Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the $log(\eta_{sp})_o - logC[\eta]_o$ master curves. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 34, n. 4, p.385-395, dez. 1997.

LEE, E. J.; CHANDRASEKARAN, R. X-Ray and computer modeling studies on gellan-related polymers: Molecular structures of welan, S-657, and rhamsan. **Carbohydrate Research**, [s.l.], v. 214, n. 1, p.11-24, ago. 1991.

LI, Y.; XU, L.; GONG, H.; DING, B.; DONG, M., LI, Y. A microbial exopolysaccharide produced by *Sphingomonas* species for enhanced heavy oil recovery at high temperature and high salinity. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.3960-3969, 22 mar. 2017.

LING, F. W. M.; ABDULBARI, H. A. Drag reduction by natural polymeric additives in PMDS microchannel: Effect of types of additives. **MATEC Web of Conferences**, [s.l.], v. 111, p.1-5, 2017.

LUMLEY, J. L. Drag Reduction by Additives. **Annual Review of Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.367-384, jan. 1969.

_____. Drag reduction in turbulent flow by polymer additives. **Journal of Polymer Science**: Macromolecular Reviews, [s.l.], v. 7, n. 1, p.263-290, 1973.

L'VOV, V. S.; POMYALOV, A.; PROCACCIA, I.; TIBERKEVICH, V. Drag reduction by polymers in wall bounded turbulence. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 92, n. 24, p.244503-1-244503-4, 16 jun. 2004.

MA, S.; QIAN, Y.; KAWASHIMA, S. Experimental and modeling study on the nonlinear structural build-up of fresh cement pastes incorporating viscosity modifying admixtures. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 108, p.1-9, jun. 2018.

MALHOTRA, J. P.; CHATURVEDI, P. N.; SINGH, R. P. Drag reduction by polymer– polymer mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.837-858, 5 ago. 1988. MOHSENIPOUR, A. A.; PAL, R. The role of surfactants in mechanical degradation of drag-reducing polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 3, p.1291-1302, 11 jan. 2013.

MOTTA, M. V. L.; CASTRO, E. V. R. de; MURI, E. J. B.; COSTALONGA, M. L.; LOUREIRO, B. V.; FILGUEIRAS, P. R. Study of the mechanical degradation mechanism of guar gum in turbulent flow by FTIR. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 121, p.23-28, jan. 2019.

MUKHERJEE, I.; SARKAR, D.; MOULIK, S. P. Interaction of gums (guar, carboxymethylhydroxypropyl guar, diutan, and xanthan) with surfactants (DTAB, CTAB, and TX-100) in aqueous medium. **Langmuir**, [s.l.], v. 26, n. 23, p.17906-17912, 7 dez. 2010.

NAIR, N. R.; SEKHAR, V. C.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Biodegradation of biopolymers. **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**, [s.l.], p.739-755, 2017.

NAVARRETE, R. C.; SEHEULT, J. M.; COFFEY, M. D. New bio-polymers for drilling, drill-in, completions, spacer fluids and coiled tubing applications. **IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology**, [s.l.], p.1-17, 2000.

_____; SHAH, S. N. New biopolymer for coiled tubing applications. **SPE/ICoTA Coiled Tubing Roundtable**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-10, jan. 2001.

OGATA, S.; GUNAWAN; WARASHINA, J. Drag reduction of a pipe flow using *nata de coco* suspensions. **Advances in Mechanical Engineering**, [s.l.], v. 6, p.1-8, jan. 2014.

PAMIES, R.; HERNÁNDEZ CIFRE, J. G.; LÓPEZ MARTÍNEZ, M. del C.; DE LA TORRE, J. G. Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. **Colloid and Polymer Science**, [s.l.], v. 286, n. 11, p.1223-1231, 6 jul. 2008.

PATERSON, R. W.; ABERNATHY, F. H. Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions. **Journal of Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 43, n. 04, p.689-710, out. 1970.

PEI, R.; LIU, J.; WANG, S. Use of bacterial cell walls as a viscosity-modifying admixture of concrete. **Cement and Concrete Composites**, [s.l.], v. 55, p.186-195, jan. 2015.

PEIK, J. A.; STEENBERGEN, S. M.; VEEDER, G. T. Merck & Co., Inc. Heteropolysaccharide S-657. US Patent nº 5175278, 04 set. 1990, 29 dez. 1992. 8p. 1992. 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. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

_____; ANDRADE, R. M.; SOARES, E. J. Drag reduction induced by flexible and rigid molecules in a turbulent flow into a rotating cylindrical double gap device: Comparison between Poly (ethylene oxide), Polyacrylamide, and Xanthan Gum. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 202, p.72-87, dez. 2013.

_____; 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**, [s.l.], v. 179-180, p.9-22, jul. 2012.

PHUKAN, S.; KUMAR, P.; PANDA, J.; NAYAK, B. R.; TIWARI, K. N.; SINGH, R. P. Application of drag reducing commercial and purified guargum for reduction of energy requirement of sprinkler irrigation and percolation rate of the soil. **Agricultural Water Management**, [s.l.], v. 47, n. 2, p.101-118, mar. 2001.

PTASINSKI, P. K.; NIEUWSTADT, F. T. M.; VAN DEN BRULE, B. H. A. A.; HULSEN, M. A. Experiments in turbulent pipe flow with polymer additives at maximum drag reduction. **Flow, Turbulence And Combustion**, [s.l.], v. 66, n. 2, p.159-182, 2001.

REDDY, G. V.; SINGH, R. P. Drag reduction effectiveness and shear stability of polymer-polymer and polymer-fibre mixtures in recirculatory turbulent flow of water. **Rheologica Acta**, [s.l.], v. 24, n. 3, p.296-311, maio 1985.

ROCHEFORT, W. E.; MIDDLEMAN, S. Rheology of xanthan gum: Salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. **Journal of Rheology**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.337-369, maio 1987.

RODD, A. B.; DUNSTAN, D. E.; BOGER, D. V. Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.159-174, jun. 2000.

ROSCOE, R. The elastic behaviour of gels during the structure formation process. **Rheologica Acta**, [s.l.], v. 19, n. 6, p.737-743, nov. 1980.

RYSKIN, Gregory. Turbulent drag reduction by polymers: A quantitative theory. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 59, n. 18, p.2059-2062, 2 nov. 1987.

SAKATA, N.; YANAI, S.; YOKOZEKI, K.; MARUYAMA, K. Study on new viscosity agent for combination use type of self-compacting concrete. **Journal of Advanced Concrete Technology**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.37-41, apr. 2003.

SANDOVAL, G. A. B. Perda de eficiência em redução de arrasto em escoamentos com altos números de Reynolds em tubos com pressão de entrada fixa. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

SANDOVAL, G. A. B.; SOARES, E. J. Effect of combined polymers on the loss of efficiency caused by mechanical degradation in drag reducing flows through straight tubes. **Rheologica Acta**, [s.l.], v. 55, n. 7, p.559-569, 18 mar. 2016.

SARBER, J. G.; REYNOLDS, C.; MICHEL, C. M.; HAAG, K.; MORRIS, R. A. The use of diutan biopolymer in coiled tubing drilling mud systems on the north slope of Alaska. **SPE/ICoTA Coiled Tubing and Well Intervention Conference and Exhibition**, [s.l.], p.1-11, 2010.

SAVINS, J. G. Drag reduction characteristics of solutions of macromolecules in turbulent pipe flow. **Society of Petroleum Engineers Journal**, [s.l.], v. 4, n. 03, p.203-214, 1 set. 1964.

SCHMIDT, W.; BROUWERS, H. J. H.; KÜHNE, H. C.; MENG, B. Interactions of polysaccharide stabilising agents with early cement hydration without and in the presence of superplasticizers. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 139, p.584-593, maio 2017.

SINGH, H. K. A/P. G.; JAAFAR, A.; YUSUP, S. The effect of sodium hydroxide on drag reduction using a biopolymer. **MATEC Web of Conferences**, [s.l.], v. 13, p.1-5, 2014.

SOARES, E. J.; SANDOVAL, G. A. B.; SILVEIRA, L.; PEREIRA, A. S.; TREVELIN, R.; THOMAZ, F. Loss of efficiency of polymeric drag reducers induced by high Reynolds number flows in tubes with imposed pressure. **Physics of Fluids**, [s.l.], v. 27, n. 12, p.125105-1-125105-23, dez. 2015.

_____; SIQUEIRA; R. N.; LEAL, L. M.; BARBOSA, K. C. O.; CIPRIANO, D. F.; FREITAS, J. C. C. The role played by the aging of aloe vera on its drag reduction properties in turbulent flows. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 265, p.1-10, mar. 2019.

SONEBI, M. Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 36, n. 9, p.1609-1618, set. 2006.

SONG, H. Y.; SALEHIYAN, R.; LI, X.; LEE; S. H.; HYUN, K. A comparative study of the effects of cone-plate and parallel-plate geometries on rheological properties under oscillatory shear flow. **Korea-Australia Rheology Journal**, [s.l.], v. 29, n. 4, p.281-294, nov. 2017.

SREENIVASAN, K. R.; WHITE, C. M. The onset of drag reduction by dilute polymer additives, and the maximum drag reduction asymptote. **Journal of Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 409, p.149-164, 25 abr. 2000.

TABOR, M.; DE GENNES, P. G. A cascade theory of drag reduction. **Europhysics** Letters (epl), [s.l.], v. 2, n. 7, p.519-522, 1 out. 1986.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Modular rheometer platform**: Discover the MARS factor. Thermo Scientific HAAKE MARS Rheometer. 2015. 24 f. Catálogo. Disponível em: https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/379-0600?SID=srch-srp-379-0600>. Acesso em: 08 fev. 2019.

TOMS, B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large Reynolds numbers. **Proceedings of the First International Congress on Rheology**, Amsterdam, v. 2, p.135-141, 1948.

VANAPALLI, S. A.; CECCIO, S. L.; SOLOMON, M. J. Universal scaling for polymer chain scission in turbulence. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s.l.], v. 103, n. 45, p.16660-16665, 30 out. 2006.

VIRK, P. S. Drag reduction by collapsed and extended polyelectrolytes. **Nature**, [s.l.], v. 253, n. 5487, p.109-110, jan. 1975.

_____; MERRILL, E. W.; MICKLEY, H. S.; SMITH, K. A.; MOLLO-CHRISTENSEN, E. L. The Toms phenomenon: turbulent pipe flow of dilute polymer solutions. **Journal of Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 30, n. 02, p.305-328, nov. 1967.

_____; MICKLEY, H. S.; SMITH, K. A. The ultimate asymptote and mean flow structure in Toms' phenomenon. **Journal of Applied Mechanics**, [s.l.], v. 37, n. 2, p.488-493, 1970.

WANG, Y.; YU, B.; ZAKIN, J. L.; SHI, H. Review on drag reduction and its heat transfer by additives. **Advances in Mechanical Engineering**, [s.l.], v. 3, p.1-17, jan. 2011.

WHITE, C. M.; MUNGAL, M. G. Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives. **Annual Review of Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 40, n. 1, p.235-256, jan. 2008.

WYATT, N. B.; GUNTHER, C. M.; LIBERATORE, M. W. Drag reduction effectiveness of dilute and entangled xanthan in turbulent pipe flow. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, [s.l.], v. 166, n. 1-2, p.25-31, jan. 2011.

XU, L.; GONG, H.; DONG, M.; LI, Y. Rheological properties and thickening mechanism of aqueous diutan gum solution: Effects of temperature and salts. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 132, p.620-629, nov. 2015.

YASUDA, K.; ARMSTRONG, R. C.; COHEN, R. E. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. **Rheologica Acta**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.163-178, mar. 1981.

ZHANG, J.; WEISSINGER, E. A.; PEETHAMPARAN, S.; SCHERER, G. W. Early hydration and setting of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, [s.l.], v. 40, n. 7, p.1023-1033, jul. 2010.
APÊNDICE A – Análise de Incertezas

As incertezas são intrínsecas aos procedimentos experimentais e esta seção destina-se a verificar a confiabilidade dos resultados de medição do fator de atrito da bancada experimental. Existem dois métodos de avaliação de incertezas, os métodos tipo A e B. O método tipo A é realizado a partir de análise estatística de série de observações do fenômeno estudado. Já o tipo B utiliza outras fontes de informação, como especificações dos equipamentos, certificados de calibração, dados de medições anteriores e experiência quanto ao comportamento dos materiais e instrumentos (JCGM, 2008). Como os testes na bancada experimental consomem grande quantidade de água e polímero, o método tipo A não é viável e não foi realizado. Portanto, seguiu-se o procedimento de análise pelo método tipo B.

O principal parâmetro encontrado nos testes da bancada experimental é o fator de atrito. Ele é expressado pela Eq. 10, a qual pode ser reescrita da seguinte forma:

$$f = \frac{\pi^2 D^5}{32\rho Q^2} \left(\frac{\Delta p}{l}\right),\tag{15}$$

onde Q é a vazão do escoamento na tubulação. Portanto, o fator de atrito é função do diâmetro do tubo, diferença de pressão, massa específica, vazão e distância entre os transdutores. Em geral, um resultado medido, dado por Y, pode ser expresso pela Eq. 16:

$$Y = y \pm I, \tag{16}$$

na qual y é o valor real e I é denominado incerteza expandida. A incerteza expandida relativa ao fator de atrito pode ser encontrada através da Eq. 17 (COLEMAN, STEELE, 2009):

$$\frac{I_{f}^{2}}{f^{2}} = \left(\frac{D}{f}\frac{\partial f}{\partial D}\right)^{2} \left(\frac{I_{D}}{D}\right)^{2} + \left(\frac{\Delta P}{f}\frac{\partial f}{\partial \Delta P}\right)^{2} \left(\frac{I_{\Delta P}}{\Delta P}\right)^{2} + \left(\frac{\rho}{f}\frac{\partial f}{\partial \rho}\right)^{2} \left(\frac{I_{\rho}}{\rho}\right)^{2} + \left(\frac{Q}{f}\frac{\partial f}{\partial Q}\right)^{2} \left(\frac{I_{Q}}{Q}\right)^{2} + \left(\frac{l}{f}\frac{\partial f}{\partial l}\right)^{2} \left(\frac{I_{l}}{l}\right)^{2}.$$
(17)

A incerteza expandida de cada parâmetro $(I_D, I_{\Delta P}, I_\rho, I_Q \in I_l)$ é dada pela Eq. 18:

$$I = k \times i(y), \tag{18}$$

onde k é o fator de abrangência e i(y) é a incerteza padrão combinada de cada parâmetro. Resolvendo os termos de derivada parcial da Eq. 17 e substituindo os termos de incertezas expandidas de cada parâmetro pela Eq. 18, tem-se:

$$\frac{I_f}{f} = k \left[25 \left(\frac{i_D}{D}\right)^2 + 1 \left(\frac{i_{\Delta P}}{\Delta P}\right)^2 + 1 \left(\frac{i_{\rho}}{\rho}\right)^2 + 4 \left(\frac{i_Q}{Q}\right)^2 + 1 \left(\frac{i_l}{l}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$
(19)

Os termos i_D , $i_{\Delta P}$, i_{ρ} , i_Q e i_l são as incertezas padrão combinada dos parâmetros diâmetro, queda de pressão, massa específica, vazão e distância entre os transdutores de pressão, respectivamente. Cada termo é encontrado ou calculado de acordo com as especificações técnicas dos instrumentos de medição adequados para cada parâmetro. Por exemplo, a incerteza padrão relativa do diâmetro, i_D/D , é calculada pela incerteza do paquímetro, que é de 0,01 mm, e pelo diâmetro do trecho, que é de 12,7 mm. Ao efetuar o cálculo da potência e multiplicar por 25, resulta no fator relativo ao diâmetro, de 1,55 $\times 10^{-3}$ %. A incerteza padrão relativa do comprimento, i_l/l , é calculada pela incerteza da trena, dada por 0,5 mm, e pela distância entre os transdutores, de 1 m. O fator relativo ao comprimento é de 2,5 \times 10^{-5} %. A incerteza padrão relativa da queda de pressão, $i_{\Delta P}/\Delta P$, a qual é dada pela especificação dos transdutores de pressão, é de aproximadamente 0,2%. Os transdutores são da fabricante Warme, modelo WTP-4010. Assim, o fator relativo à queda de pressão fica 4 × 10⁻⁴%. A incerteza padrão relativa da vazão, i_0/Q , é dada pela especificação do medidor de vazão, sendo de aproximadamente 0,25%. O medidor de vazão eletromagnético é da fabricante Emerson, modelo Rosemount 8732. O fator relativo à vazão resulta em 2,5 $\times 10^{-3}$ %. A incerteza padrão da densidade é calculada pelo mesmo procedimento adotado para o fator de atrito. Sabendo que a densidade é função da massa, dada pela balança apresentada na seção 2.1, e do volume, dado pelo picnômetro, i_{ρ}/ρ é de aproximadamente 0,1%. O fator relativo à massa específica é de 1×10^{-4} %. Logo, as incertezas das características físicas da bancada, como diâmetro e comprimento do trecho de tomada de pressão, representam cerca de $1,6 \times 10^{-3}$ %. Já as incertezas dos parâmetros variáveis, como queda de pressão, massa específica e vazão, totalizam cerca de 3 $\times 10^{-3}$ %. Tomando uma confiabilidade de 95% (k = 2), o resultado da Eq. 19, ou seja, a incerteza expandida relativa ao fator de atrito, I_f/f , é de aproximadamente 1,4%.