

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

IVANOR MARTINS DA SILVA

**CISÃO MECÂNICA DE POLÍMEROS FLEXÍVEIS NA
REDUÇÃO DE ARRASTO EM ESCOAMENTOS
TURBULENTOS ATRAVÉS DE CONTRAÇÕES**

VITÓRIA
2021

IVANOR MARTINS DA SILVA

**CISÃO MECÂNICA DE POLÍMEROS FLEXÍVEIS NA
REDUÇÃO DE ARRASTO EM ESCOAMENTOS
TURBULENTOS ATRAVÉS DE CONTRAÇÕES**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares.

Coorientador: Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira.

VITÓRIA
2021

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

S586c Silva, Ivanor Martins da, 1970-
Cisão mecânica de polímeros flexíveis na redução de arrasto em
escoamentos turbulentos através de contrações / Ivanor Martins
da Silva. - 2021.
113 f. : il.

Orientador: Edson José Soares.
Coorientador: Renato do Nascimento Siqueira.
Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Engenharia mecânica. 2. Mecânica dos fluidos. 3. Reologia,
mecânica dos fluidos não-newtoniana. 4. Redução de arrasto. 5.
degradação polimérica. 6. Acessórios de tubulação. I. Soares, Edson
José. II. Siqueira, Renato do Nascimento. III. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 621



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

**“CISÃO MECÂNICA DE POLÍMEROS FLEXÍVEIS EM REDUÇÃO DE ARRASTO DE
ESCOAMENTOS TURBULENTOS ATRAVÉS DE CONTRAÇÕES”**

Ivanor Martins da Silva

Prof. Dr. Edson José Soares
(Orientador – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Renato do Nascimento Siqueira
(Co-orientador – PPGEM/UFES)

Prof. Dr. Anselmo Soeiro Pereira
(Examinador externo – Université Paris Sciences & Lettres)

Prof. Dr. Gilmar Mompean
(Examinador externo – Université Lille 1)

Prof. Dr. Raphael Milanezi Andrade
(Examinador externo – DEM/UFES)

Prof. Dr. Roney Leon Thompson
(Examinador Externo - COPPE-UFRJ)

Tese 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 Doutor em Engenharia Mecânica.

Vitória (ES), 17 de junho de 2021.

DEDICATÓRIAS

À Deus e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por me dar saúde e sabedoria para a realização deste sonho, por ter me proporcionado esta grande oportunidade. À minha família, especialmente à Emmanuelle, Estevão, Alice e minha mãe, Maria Luisa, pelo apoio, incentivo, amor e confiança para vencer as dificuldades encontradas nesse curso. Sem o apoio de vocês eu não conseguiria.

Ao meu orientador, professor Edson José Soares, e coorientador, professor Renato do Nascimento Siqueira, pelo incentivo, pela enorme contribuição com este trabalho, pela compreensão e pela paciência com minhas limitações. Transmito minha eterna gratidão, meu respeito e admiração por vocês. Ao professor Rafhael Milanezi, por me ensinar a operar os equipamentos do laboratório e ajudar a sanar dúvidas em diversas outras tarefas. Ao professor Rogério Ramos e ao Núcleo de Estudos em Escoamento e Medição de Óleo e Gás – NEMOG, pelo empréstimo de equipamentos que foram essenciais para a realização dos experimentos descritos trabalho. Ao professor Bruno Venturini Loureiro, por me ajudar a solucionar problemas de instrumentação da bancada, compartilhar seus conhecimentos e contribuir na fase de qualificação deste trabalho. À toda a equipe do Laboratório de Métodos Experimentais em Fenômenos de Transporte – LAMEFT, especialmente ao Gabriel, Michel e Zampiroli, por compartilhar suas experiências adquiridas na prática de laboratório. Aos professores Fábio Ressel (UFES) e Reginaldo (IFES-Vitória), pelas contribuições feitas na fase de qualificação. Aos amigos do Laboratório de Reologia, Kelvin, Leandro, Renata, Gustavo, Guilherme, Wesley, Will, Ícaro, Walber, Malheiros, Fabrício e Lucas Silveira, pelo compartilhamento de conhecimentos que me foram muito úteis no decorrer do curso. Ao aluno Gabriel Vargas, por ter feito as medições para obtenção da viscosidade intrínseca. Ao aluno de mestrado e amigo Eduardo Caser, por ter compartilhado os dados de concentração de *overlap* e de viscosidade e compartilhamento de muitos outros conhecimentos. Ao Instituto Federal do Espírito Santo, IFES campus Aracruz, por me conceder licença de capacitação para o doutorado. Aos professores Leandro Bitti, Hermes Vazoller, Warlen, Antônio Grippa, Samuel e João Altoé, e à coordenadora Michelly, pelo apoio. À toda a equipe do PPGEM, especialmente aos professores Marcelo e J. Joaquim, e à servidora Andréia Guzi Eyng. À professora Nágila Moraes, pela ajuda com a língua inglesa. Aos grandes amigos Moisés Silva e André Amaral, pela motivação. Ao meu pai João Silva (*in memoriam*) e meus irmãos Adilson, Adinalva, Antônio, Marinalva, Marcos, Miguel (*in memoriam*) e Adivalto (*in memoriam*), que sempre me apoiaram.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo experimental da redução de arrasto (DR, do termo *drag reduction*) em escoamento turbulento por adição de polímeros, abordando especificamente a degradação polimérica em acessórios de tubulação (contrações abruptas). Na literatura há muitos estudos da redução de arrasto em tubulação, porém, esses trabalhos avaliam geralmente a degradação polimérica como um todo na tubulação, ou seja, incluindo bomba, tubo reto, curvas, tês, válvulas e reduções, sem avaliar especificamente o acessório. A aplicação prática da redução de arrasto em dutos de grandes comprimentos ou tubulações industriais torna interessante a investigação de quão importante é a degradação nos acessórios em relação aos trechos retos. Redução de arrasto em acessórios de tubulação é um tema ainda relativamente pouco estudado. O objetivo deste trabalho é avaliar as condições em que ocorrem a quebra da cadeia polimérica e os parâmetros que influenciam esse importante fenômeno. A avaliação da degradação polimérica nas contrações abruptas é feita em uma bancada de tubulação, com tubo de 16,5 mm de diâmetro interno. São utilizadas as contrações com relação de diâmetro interno 2x1 e 1,5x1. Nesses testes são utilizadas soluções de óxido de polietileno (PEO) diluído em água filtrada, com concentrações de 25, 50, 100 e 200 ppm em base mássica. Com o objetivo de avaliar o efeito da massa molecular, M_v , na redução de arrasto, utiliza-se polímeros com $M_v = 1,0 \times 10^6$, $2,0 \times 10^6$, $5,0 \times 10^6$ e $8,0 \times 10^6$ g/mol. O escoamento é impulsionado por um compressor e os testes são feitos com pressão constante, com número de Reynolds entre 70.000 e 90.000. Este estudo avalia também a relação entre degradação polimérica, viscosidade intrínseca e massa molecular M_v . O estudo mostra a redução de M_v quando DR cai devido à degradação mecânica do polímero. Os resultados mostram que a perda de eficiência de DR quando há uma contração abrupta na tubulação é significativamente maior do que quando há apenas trecho reto. Propõe-se um modelo matemático para descrever o coeficiente de redução de arrasto, DR, em função de quatro variáveis: número de passes pela bancada, N_p , concentração da solução polimérica, c , massa molecular, M_v , e relação de raios da contração, R_1/R_2 . É descrito a relação entre a queda de DR e a queda da massa molecular. Por fim, os valores de massa molecular da solução degradada são obtidos através da medição da viscosidade intrínseca, utilizando a Equação de Mark-Houwink.

Palavras-chave: Redução de arrasto, degradação polimérica, cisão mecânica, cadeia polimérica, perdas localizadas, contração abrupta.

ABSTRACT

This work presents an experimental study of drag reduction (DR) in turbulent flow by addition of polymers, specifically addressing polymeric degradation in fitting pipes (abrupt contractions). There are many studies in the literature on drag reduction in pipe, however, these studies generally assess the polymeric degradation as a whole in the pipe, that is, including pump, straight pipe, bends, tees, valves and reductions, without specifically evaluating the accessory. The practical application of drag reduction in long pipelines or industrial pipes makes it interesting to investigate how important the degradation in the accessories is in relation to the straight sections. Drag reduction in pipe fittings is still a relatively poorly studied topic. The objective of this work is to evaluate the conditions in which the polymer chain breaks in turbulent flow and the parameters that influence this important phenomenon. The evaluation of polymeric degradation in abrupt contractions is done on an experimental apparatus composed of tubes in series, with an internal diameter equal to 16.5 mm. Contractions with diameter ratio of 2x1 and 1.5x1 are used. In these tests, solutions of polyethylene oxide (PEO) diluted in filtered water are used, with concentrations of 25, 50, 100 and 200 ppm on mass basis. In order to evaluate the effect of molecular weight, M_v , on drag reduction, polymers with $M_v = 1.0 \times 10^6$, 2.0×10^6 , 5.0×10^6 e 8.0×10^6 g/mol are used. The flow is driven by a compressor and the tests are carried out at constant pressure, with Reynolds number between 70,000 and 90,000. This study also evaluates the relationship between polymeric degradation, intrinsic viscosity and molecular weight, M_v . The study shows a reduction in M_v when DR falls due to mechanical degradation of the polymer. The loss of DR efficiency is quantified here, when there is an abrupt contraction in the pipeline, and it is found that this loss is significantly greater than when there is only a straight tube. A mathematical model is proposed to describe the drag reduction coefficient, DR , as a function of four variables: number of passes, N_p , concentration of polymeric solution, c , molecular weight, M_v , and geometric factor, G . The relationship between the drop in DR and the drop in molecular weight is described. Finally, the molecular weight values of the degraded solution are obtained by measuring the intrinsic viscosity, using the Mark-Houwink equation.

Key words: drag reduction, polymeric degradation, mechanical scission, polymeric chain, minor losses, abrupt contraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fator de atrito f em função do número de Reynolds Re ilustrando alguns tipos de escoamento, o início da redução de arrasto e como a MDR (linha vermelha) pode ser alcançada. A linha preta tracejada e a linha azul são, respectivamente, o fator de atrito para o escoamento laminar e escoamento turbulento em tubos lisos. Os triângulos cianos representam o caso em que Re é fixado e DR aumenta pelo aumento de c ou M_v . Os losangos pretos e os círculos verdes representam os casos em que c ou M_v são fixados e Re varia. Fonte: Soares (2020). Nota: traduzido pelo autor.	23
Figura 2 – Fator de atrito, f , em função do número de Reynolds, Re , em coordenadas de Prandtl-von Karman, ilustrando alguns tipos de escoamento e o início da redução de arrasto.	24
Figura 3 – Esquema da cisão da cadeia polimérica. Fonte: Soares (2020).	30
Figura 4 – Esquema do alongamento e relaxamento da cadeia polimérica. Adaptado de Kulicke e Clasen (2004).	32
Figura 5 – Representação esquemática dos diferentes estágios da conformação dos polímeros em uma solução, com o fluido em repouso. (a) compacto; (b) solução pseudo-ideal, onde a cadeia permanece em sua forma não perturbada; (c) bom solvente; (d) haste rígida. Fonte: Kulicke e Clasen (2004). Nota: traduzido pelo autor.	32
Figura 6 – Diferentes tipos de estruturas de polímeros: (a) cadeia curta ramificada; (b) cadeia longa ramificada; (c) cadeia em forma de estrela; (d) hiper-ramificação (dendrímeros); (e) cadeia linear. Fonte: Kulicke e Clasen (2004). Nota: traduzido pelo autor.	33
Figura 7 – Representação esquemática da influência da concentração, c , da massa molecular, M_v , e da qualidade do solvente na degradação do polímero. A linha preta tracejada e a linha azul são, respectivamente, os fatores de atrito para escoamento laminar e escoamento turbulento em tubos lisos. A linha vermelha tracejada é a assíntota de Virk. O número de Reynolds crítico (Re^*) indica o valor de Re onde inicia a degradação do polímero. Adaptado de Soares (2020) e de Moussa e Tiu (1994).	35
Figura 8 – Esquema da evolução da distribuição da massa molecular de uma solução de 100 ppm de poliisobutileno em querosene, antes da degradação (estado inicial) e após degradação, para 5, 15 e 30 minutos. O escoamento turbulento é produzido em um disco rotativo a alta velocidade angular ($\omega = 77,8$ rad/s). Adaptado de Soares (2020), com dados de Lee <i>et al.</i> (2002). Nota: traduzido pelo autor.	37

Figura 9 – Desenho esquemático do monômero e da cadeia do óxido de polietileno (PEO); comprimentos e forças de ligação.....	40
Figura 10 – Desenho esquemático da bancada de tubulação utilizada nos testes de redução de arrasto.....	54
Figura 11 - Reômetro utilizado na caracterização reológica das soluções poliméricas, juntamente com o banho termostático de controle de temperatura. (1) geometria de teste; (2) estrutura para fixação das geometrias de teste; (3) cabeça do reômetro; (4) placa ou copo para acomodação de amostra; (5) estrutura para fixação da placa ou do copo; (6) conector para termopar; (7) painel de controle; (8) “pés” para nivelamento.....	58
Figura 12 - Célula double-gap, utilizada para caracterização reológica das soluções poliméricas.	60
Figura 13 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 100 a 20.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.....	62
Figura 14 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 100 a 10.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.....	63
Figura 15 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 25 a 10.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.....	63
Figura 16 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 100 a 10.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.....	64
Figura 17 – Desenho esquemático da concentração crítica de <i>overlap</i> , c^* , em uma solução polimérica. Na concentração crítica o volume da solução é completamente preenchido com as cadeias poliméricas. Acima da concentração crítica as cadeias se interpenetram e o comportamento da solução é dominado pelas interações intermoleculares. Abaixo de c^* , na solução diluída, o comportamento da solução é controlado pelas interações polímero-solvente. Fonte: Kulicke e Clasen (2004). Nota: traduzido pelo autor.....	70
Figura 18 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de <i>overlap</i> , a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol.....	72
Figura 19 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de <i>overlap</i> , a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol.....	72

Figura 20 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de <i>overlap</i> , a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.....	73
Figura 21 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de <i>overlap</i> , a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol.....	73
Figura 22 – Fator de atrito de Darcy em função do número de Reynolds. Validação da bancada experimental para água filtrada a 25°C. Lei de Blasius (linha azul cheia); lei de Virk (linha vermelha tracejada); regime laminar (linha preta tracejada); tubo reto (losangos pretos); contração 2x1 (quadrados rosas); contração 1,5x1 (triângulos verdes).	79
Figura 23 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da geometria sobre DR, fixando a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a concentração ($c = 100$ ppm). Testes feitos a 25°C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000. As linhas cheias são do modelo matemático apresentado mais adiante na Seção 3.3. As linhas tracejadas são ajustes pelo método dos mínimos quadrados.	81
Figura 24 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da geometria sobre DR, fixando a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a concentração ($c = 200$ ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.....	82
Figura 25 – Desenho esquemático mostrando a quebra da cadeia polimérica intensificada pela taxa de extensão na contração abrupta.....	84
Figura 26 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da concentração sobre DR, fixando a massa molecular, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e a geometria (tubo reto). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.....	86
Figura 27 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da concentração sobre DR, fixando a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a geometria (contração 2x1). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.....	86
Figura 28 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da massa molecular sobre DR, fixando a geometria (tubo reto) e concentração (100 ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.	88
Figura 29 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da massa molecular sobre DR, fixando a geometria (contração 2x1) e a concentração (100 ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.....	88
Figura 30 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da massa molecular sobre DR, fixando a geometria (contração 2x1) e a concentração (200 ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.....	89

Figura 31 – Viscosidade reduzida em função da concentração. Três amostras coletadas da solução de PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, testada na bancada com a contração 2x1 e concentração $c = 200$ ppm. 25 °C e número de Reynolds entre 70.000 a 90.000.	95
Figura 32 – Redução de arrasto relativa (DR') e Massa molecular (M_v) em função do número de passes, para duas geometrias diferentes, com massa molecular inicial $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e concentração $c = 200$ ppm. A linha preta ajusta-se aos dados de DR' e de M_v , para a contração 2x1. Testes feitos a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000....	96
Figura 33 – Redução de arrasto relativa (DR') em função da Massa molecular relativa (M_v'), para duas geometrias diferentes, com massa molecular inicial $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e concentração $c = 200$ ppm. Testes feitos a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.....	97
Figura 34 – Coeficiente α em função do fator geométrico ($G = D_1/D_2$) usado na equação $DR' = 1 - \alpha(1-M_v')$, para duas geometrias. PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e concentração $c = 200$ ppm. Testes feitos a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo de trabalhos em cisão mecânica de polímeros. CS, cross-lot (cruzeta); CE, contração-expansão; RT, rotativo turbulento (geometria rotativa); OJ, jatos opostos; CH, contração hiperbólica; TR, tubo reto; Cont, contração.....	50
Tabela 2 – Dimensões internos (D_i) principais das geometrias testadas na bancada de redução de arrasto.	58
Tabela 3 – Parâmetros da Equação de Carreau-Yasuda para viscosidades das soluções de PEO. Os testes foram feitos a 25 °C.....	66
Tabela 4 – Constantes K e a para a relação da viscosidade intrínseca e massa molecular, $[\eta]$ - M_v , dadas para a PEO dissolvido em água.	68
Tabela 5 – Propriedades importantes do PEO: Massa molecular média dada pelo fornecedor (M_v); massa molecular média medida ($M_{v,md}$); viscosidade intrínseca $[\eta]$, concentrações de <i>overlap</i> ($c\eta_0 *$ e $c\eta_\infty *$); produto da concentração de <i>overlap</i> pela viscosidade intrínseca ($c\eta_0 *[\eta]$ e $c\eta_\infty *[\eta]$). Dados à 25 °C.	75
Tabela 6 – Alguns valores de massa molecular (M_v) e redução de arrasto (DR) em função do número de passes, para determinação da relação entre a redução de arrasto relativa, DR' , e a massa molecular relativa, M_v'	98

LISTA DE SÍMBOLOS

c – Concentração da solução polimérica.

DR – Coeficiente de redução de arrasto (*Drag Reduction*).

DR_{med} – Coeficiente de redução de arrasto médio.

$DR' = DR_{ass}/DR_{max}$ – Coeficiente de redução de arrasto relativo.

DR_{ass} – Coeficiente de redução de arrasto assintótico.

DR_{max} – Coeficiente de redução de arrasto máximo.

DR_0 – Coeficiente de redução de arrasto inicial (primeiro número de passe).

D_1 – Diâmetro à montante da contração abrupta.

D_2 – Diâmetro à jusante da contração abrupta.

G – Fator geométrico ou relação de diâmetros na contração ($G = D_1/D_2$).

f – Fator de atrito.

f_0 – Fator de atrito do solvente.

f_p – Fator de atrito da solução polimérica.

F_d – Força de arrasto.

F_{max} – Força máxima que atua na cadeia polimérica.

K_L – Coeficiente de perda de carga.

L – Altura do cilindro interno ou altura da coluna de líquido na geometria de cilindros concêntricos.

L – Máxima extensão da cadeia polimérica.

l_0 – Comprimento médio da ligação C-C.

M_n – Massa molecular média numérica.

M_v – Massa molecular média (média das massas moleculares das cadeias da amostra).

M_v' – Massa molecular relativa, $M_v' = (M_v - M_{v,ass}) / (M_{v0} - M_{v,ass})$.

$M_{v,ass}$ – Massa molecular assintótica.

M_{v0} – Massa molecular inicial (primeiro número de passe).

M_{vs} – Massa molecular no estado permanente para a cisão a uma taxa de cisalhamento da parede fixada.

M_0 – Massa molecular do monômero.

n – Número de ligações na cadeia polimérica.

n_0 – Número de ligações do monômero.

N_p – Número de passes (número de passagens do fluido pela bancada).

Re – Número de Reynolds.

Re^* – Número de Reynolds crítico.
 R_G – Raio de giração da cadeia polimérica.
 R_1 – Raio interno do copo (geometria *double-gap*).
 R_2 – Raio interno do rotor.
 R_3 – Raio externo do rotor.
 R_4 – Raio externo do copo.
 T – Torque no rotor do reômetro.
 T – Temperatura.
 V – Velocidade.
 Q – Vazão volumétrica.
 Q – Polidispersidade ($Q = M_v/M_n$).

Símbolos gregos.

α – coeficiente linear na relação entre DR' e M_v' ($DR' = 1 - \alpha(1 - M_v')$).
 δ – tamanho do *gap* (região anular da geometria de cilindros concêntricos).
 $\dot{\epsilon}$ – Taxa de extensão.
 η – Viscosidade cisalhante.
 $[\eta]$ – Viscosidade intrínseca.
 η_{red} – Viscosidade reduzida.
 η_{esp} – Viscosidade específica.
 η_s – Viscosidade do solvente puro.
 η_p – Viscosidade da solução polimérica.
 τ – Tensão de cisalhamento.
 τ_w^* – Tensão de cisalhamento crítica na parede.
 $\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento.
 $\dot{\gamma}_w$ – Taxa de cisalhamento na parede.
 ω – Velocidade angular do rotor, em rad/s.
 ξ – Razão de raios na geometria *double-gap*, $\xi = R_2/R_1 = R_4/R_3$.

LISTA DE SIGLAS

A/D – Analógico/Digital.

DR – Redução de arrasto.

DN – Diâmetro nominal.

DNS – Simulação numérica direta.

FENE-P – *Finitely Extensible Non-linear Elastic – (Peterlin approximation)*.

PAM – Poliacrilamida.

PEO – *Polyethylene Oxide* (Óxido de Polietileno).

ppm – parte por milhão.

PT – *Pressure Transmitter* (transmissor de pressão).

TT – *Temperature Transmitter* (transmissor de temperatura).

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE SÍMBOLOS	12
LISTA DE SIGLAS	14
SUMÁRIO	15
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Motivação	17
1.2 Estado da Arte	20
1.2.1 Conceitos gerais de redução de arrasto	20
1.2.2 A cisão mecânica da cadeia polimérica	29
1.2.3 Escoamento de soluções poliméricas em acessórios de tubulação	48
1.2.4 Assuntos de redução de arrasto que carecem de investigação	49
1.3 Caracterização do problema	51
2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL	53
2.1 Descrição geral da bancada	53
2.1.1 Instrumentação	55
2.1.2 Tubulação	55
2.1.3 Contrações	57
2.2 Descrição dos equipamentos para testes auxiliares	58
2.3 Preparação e caracterização das soluções poliméricas	60
2.3.1 Preparação das soluções	60
2.3.2 Medição da viscosidade cisalhante	61
2.3.3 Viscosidade intrínseca e cálculo da massa molecular	67
2.3.4 Determinação da concentração de <i>overlap</i>	70
2.4 Descrição dos experimentos de redução de arrasto	75
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
3.1 Resultados preliminares	78
3.2 Efeitos da geometria, da concentração e da massa molecular no coeficiente de redução de arrasto	80
3.3 Modelo proposto para descrever DR em função de N_p , M_v , c e D_1/D_2	91
3.4 Relação entre degradação polimérica, viscosidade intrínseca e massa molecular	94

4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
	APÊNDICE 1 – VALORES PRECISOS DAS CONSTANTES DE AJUSTE DO MODELO MATEMÁTICO PARA CÁLCULO DE DR.....	110
	APÊNDICE 2 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DOS EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS DA BANCADA.....	110

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo é dividido em três partes: a seção 1.1 trata da motivação, na qual são descritas as várias aplicações da redução de arrasto em escoamentos de fluidos na engenharia. Na seção 1.2 faz-se uma revisão detalhada do estado da arte em redução de arrasto e especificamente sobre cisão mecânica da cadeia polimérica. Descreve-se na seção 1.3 a caracterização do problema e os objetivos, onde se apresenta a proposta desta tese.

1.1 Motivação

A redução de arrasto (DR, do termo em inglês *drag reduction*) por adição de polímeros é o fenômeno pelo qual se obtêm a diminuição do fator de atrito em escoamentos turbulentos pela injeção de pequenas quantidades de polímero, geralmente algumas partes por milhão (ppm), de alta massa molecular, em um solvente.

Desde que Toms (1948) observa experimentalmente esse processo, ele tem sido extensivamente estudado, devido aos grandes benefícios que traz à engenharia nas mais diversas aplicações. Muitos esforços tem sido conduzidos com o objetivo de fazer uso prático dessa tecnologia. Entre as muitas aplicações da redução de arrasto, pode-se citar o estudo de Burger e Chorn (1980). Os autores mostram uma redução de perda de carga da ordem de 30%, adicionando apenas 20 ppm de polímero de alta massa molecular em um oleoduto de 1287 km de comprimento e 1194 mm de diâmetro no Alaska, com uma vazão de 8015 m³/h. Esse oleoduto foi projetado para ter 12 estações de bombeamento. Com o uso de polímero redutor de arrasto foi possível antecipar sua operação com apenas 8 estações, reduzindo o custo e o prazo da obra. Lescarboua *et al.* (1971) conseguiram uma redução de perda de carga de 25% no transporte de óleo cru em um duto de 45 km de comprimento e 200 mm de diâmetro, com velocidade de escoamento de 2 m/s.

As aplicações de redução de arrasto por adição de polímeros não se limitam ao setor petrolífero. A redução de arrasto é empregada também com sucesso em diversas outras áreas. Singh *et al.* (1985) mostram o aumento da vazão de água em hidrelétricas e sistemas de irrigação. Fabula (1971) e Figueiredo e Sabadini (2003) sugerem a utilização de soluções poliméricas em sistemas de combate a incêndio, cujo objetivo é diminuir a energia gasta no bombeamento e aumentar o alcance dos jatos de água, proporcionando maior segurança aos bombeiros ao mantê-los mais afastados das chamas.

Em aplicações na agricultura, a Union Carbide Corporation (SELLIN, 1982) consegue aumentar a área de cultivo de 42 m² para 129 m² usando uma solução com 100 ppm do polímero Polyox FRA diluído em água em um sistema de irrigação. Sellin (1982) relata que Fajzullaev e colaboradores (1974) sugerem que polímeros redutores de arrasto podem desempenhar um papel importante no projeto da distribuição de água por aspersão. Em um sistema de irrigação próximo à cidade de Brno, na Tchecoslováquia, eles conseguem uma redução de arrasto de 22% usando uma tubulação de plástico com 55 mm de diâmetro e 250 m de comprimento.

Redução de arrasto também é aplicada no transporte de partículas sólidas em suspensão através de dutos. Herod e Tiederman (1974) estudam a viabilidade do uso de polímeros redutores de arrasto para reduzir a potência da bomba ou aumentar o conteúdo de sólidos sem causar o bloqueio da tubulação, em um sistema de dragagem hidráulica, para transportar os resíduos da área de dragagem até a área de deposição. O estudo deles é realizado usando soluções de poliacrilamida (PAM) com concentração de 100 ppm e alcançam 70% de redução de arrasto. Fowkes e Wancheck (1969), a serviço da agência U. S. Bureau of Mines, obtém redução de arrasto no transporte hidráulico de alguns minérios. Os materiais incluem calcário, resíduos da mina e carvão betuminoso. A adição de 360 ppm de um polímero não especificado em uma pasta de calcário triturada resulta na redução de arrasto de 12%. Em uma pasta de escória eles conseguem uma redução do fator de atrito de 30%. Várias outras aplicações em sistemas de transporte de água e suspensões de lamas são descritas por Sellin *et al.* (1982), mostrando a importância da redução de arrasto nessa área.

Outro exemplo da importância da redução de arrasto ocorre na Índia. Esse país experimentou um crescimento muito rápido de sua população. Devido às grandes aglomerações urbanas o sistema de esgoto tornou-se inadequado. Algumas cidades dobraram ou triplicaram sua população em poucos anos. Uma alternativa para evitar que se escave toda a cidade e substitua os dutos de esgoto por outros de maior diâmetro é o uso de agentes redutores de arrasto (DRA, do termo *drag reducing agents*). É um método muito mais rápido e mais barato. Mesmo aumentando o tamanho dos dutos, essa solução seria temporária, pois mais tarde haveria necessidade de escavar novamente e trocar os dutos. Com o uso de DRA, quanto a população da cidade continuar crescendo pode-se aumentar a concentração do polímero e manter a situação do esgoto sobre controle (BROSTOW, 2008).

Em quase todos os grandes aeroportos do mundo aditivos redutores de arrasto são usados para reduzir pela metade o tempo de enchimento dos tanques de combustíveis dos aviões (BROSTOW, 2008).

Outras importantes aplicações de DR são: prevenção de cavitação e supressão de ruídos em turbobombas, redução do consumo de energia em sistemas térmicos (GYR; TSINOBER, 1995), aumento da velocidade de embarcações (LARSON, 2003) e prevenção do transbordamento de sistemas de drenagem após fortes chuvas (DEMBEK; BEWERSDORFF, 1981).

Algumas aplicações importantes são reportadas na área biomédica. Mostardi *et al.* (1976) e Greene *et al.* (1980) mostram a diminuição da formação de placas de gordura nos vasos sanguíneos. Bessa *et al.* (2011) aplica DR para redução da pressão de perfusão de órgãos. Silva *et al.* (2017) observam uma queda de pressão de 14,6% quando poliacrilamida (PAM) com massa molecular $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, diluído em soluções nutrientes salinas com concentração de 100 ppm, é injetado com uma vazão de 10 ml/min na artéria de calda de ratos, em escoamento pulsátil. Esses trabalhos sugerem a possibilidade da aplicação de DR na diminuição da pressão arterial. Greene *et al.* (1980) descrevem o uso da redução de arrasto na prevenção de aterosclerose, que é a perda de elasticidade dos vasos sanguíneos decorrente da deposição de placas de gordura. Rothenberg e Chapman (2006) mostram seu uso na hemólise (morte ou destruição das células vermelhas do sangue). Outras aplicações importantes nessa área é a redução de arrasto na circulação extracorpórea para evitar hemólise durante transfusão sanguínea (HOYT, 1971) e a prevenção da morte por choque hemorrágico (KAMENEVA *et al.*, 2004).

Apesar da grande variedade de aplicações da redução de arrasto por adição de polímeros e dos grandes benefícios alcançados nas mais diversas áreas, desde aplicações industriais até seu uso na medicina, a eficiência dos polímeros não é constante. No caso dos polímeros flexíveis, a interação entre as macromoléculas e as estruturas turbulentas causa a degradação irreversível do material e reduz a eficiência de DR de valores iniciais desde 70% até valores em torno de 20% ou ainda menores. Sabe-se que a perda de eficiência é devido à quebra da cadeia polimérica (cisão mecânica). Os mecanismos que governam esse fenômeno não são ainda bem compreendidos. Como exposto na próxima seção, há uma diversidade de trabalhos desenvolvidos na tentativa de esclarecer essa questão, mas muitas dúvidas permanecem abertas. O presente trabalho tenta somar esforços na tentativa de compreender

melhor o fenômeno da cisão da cadeia polimérica e assim buscar formas de melhorar a eficiência desses sistemas.

1.2 Estado da Arte

Esta seção é dividida em quatro tópicos. Primeiro, na subseção 1.2.1, aborda-se os conceitos gerais da redução de arrasto, onde são descritos os fundamentos e as teorias que tentam explicar este fenômeno, os parâmetros que influenciam DR e como se dá o escoamento polimérico. Na Subseção 1.2.2 descreve-se especificamente sobre a cisão mecânica da cadeia polimérica, tratando sobre os fundamentos da cisão, os parâmetros que a influenciam e a cisão nos escoamentos laminar e turbulento. A Subseção 1.2.3 relata sobre escoamentos de soluções poliméricas através de acessórios de tubulação. Por fim, a Subseção 1.2.4 aborda alguns assuntos da redução de arrasto que carecem de investigação.

1.2.1 Conceitos gerais de redução de arrasto

O primeiro trabalho de redução de arrasto por adição de polímeros é relatado por Toms (1948). O autor observa uma redução significativa na queda de pressão em um escoamento turbulento de uma solução no interior de um tubo. Essa solução era composta por monoclorobenzeno, contendo pequenas quantidades de um polímero de cadeia longa e alta massa molecular, polimetilmetacrilato. Nesse experimento, Toms observa que, para um gradiente de pressão constante na tubulação, a vazão pode aumentar significativamente quando o aditivo é adicionado. Devido a esse trabalho pioneiro, a redução de arrasto por adição de polímeros é conhecida como efeito Toms.

A literatura registra um número grande de estudos de redução de arrasto de três tipos principais: experimentos em tubulação, experimentos em geometrias rotativas e simulações computacionais. Em tubos constata-se a vantagem de representar melhor os escoamentos que ocorrem na indústria de um modo geral, além de alcançar condições de turbulência que não são atingidos nas geometrias rotativas. Os estudos nos cilindros concêntricos em reômetros rotativos apresentam a vantagem da redução do tempo de teste e também da redução dos volumes de amostras das soluções poliméricas (CHOI *et al.*, 2000). Os trabalhos de simulação que, com o aumento da capacidade computacional têm se tornados mais comuns nos últimos

anos, tem contribuído para o entendimento dos fundamentos da redução de arrasto, muitas vezes utilizando a técnica de DNS (do termo inglês Simulação Numérica Direta).

Apesar dos intensos estudos nessa área, os mecanismos que explicam os fundamentos da redução de arrasto não são totalmente conhecidos. Os dois primeiros esforços para explicar esse fenômeno vem de Lumley (1973) e Tabor e de Gennes (1986). Na teoria viscosa, proposta por Lumley, quando as macromoléculas dos polímeros são inicialmente esticadas na subcamada de transição (onde as tensões viscosas e turbulentas coexistem), a viscosidade extensional aumenta significativamente, o que favorece a dissipação dos vórtices. Em outras palavras, há um aumento da espessura da subcamada de transição, o que faz reduzir a região onde o escoamento é plenamente turbulento.

A teoria elástica, proposta por Tabor e de Gennes, diz que o aumento da viscosidade extensional não é a causa da dissipação dos vórtices. Segundo essa teoria, os polímeros interagem diretamente com as estruturas turbulentas em um processo cíclico de estica-encolhe. Sob condições específicas de escoamento, a energia cinética turbulenta se transforma em energia elástica, alguns vórtices são destruídos e a energia elástica é devolvida ao escoamento principal. Isso faz com que a cascata de Kolmogorov seja interrompida precocemente, aumentando a dimensão das menores escalas. Em outras palavras, as estruturas turbulentas são reduzidas e, por consequência, a dissipação de energia. Essa ideia é seguida por muitos autores que enumeram entidades importantes que atuam em mecanismos cíclicos: cisalhamento médio, estrutura turbulenta e polímeros (DUBIEF *et al.*, 2004; TERRAPON *et al.*, 2004; PEREIRA *et al.*, 2017a; PEREIRA *et al.*, 2017b; PEREIRA *et al.*, 2017c).

Diversos outros trabalhos contribuem com o entendimento dos mecanismos básicos da redução de arrasto. Dubief *et al.* (2004) propõe um mecanismo de redução de arrasto baseado na teoria elástica. Através de simulações numéricas em um canal, utilizando o modelo elástico não-linear finitamente extensível, FENE-P, eles mostram que as macromoléculas dos polímeros armazenam e cedem energia de uma forma cíclica, extraindo energia cinética das estruturas turbulentas enquanto são esticadas e transferindo essa energia ao escoamento principal quando se encolhem novamente. O polímero é esticado longe da parede, quando interage com as estruturas turbulentas e é encolhido próximo à parede, na subcamada viscosa, devolvendo a energia na direção do escoamento. Dimitropoulos *et al.* (2006), Xi e Graham (2010), Andrade *et al.* (2014) e Pereira *et al.* (2017b), além de outros, fornecem contribuições importantes para a explicação da teoria de redução de arrasto. Falaremos sobre os trabalhos

desses autores mais adiante. Antes disso, para ajudar a entender melhor essas teorias, é interessante descrevermos um pouco sobre os fundamentos da redução de arrasto.

Virk *et al.* (1967) estabelecem que a redução de arrasto possui um valor máximo, que depende apenas do número de Reynolds, que é definido por

$$Re = \frac{\rho V D}{\eta} \quad . \quad (1.1)$$

Onde ρ é a massa específica do fluido, V é a velocidade média do fluido na direção do escoamento, através da seção transversal do tubo, D é o diâmetro do tubo e η é a viscosidade do fluido. Nesse trabalho experimental, os autores utilizam uma série de soluções poliméricas diluídas em escoamentos em dutos. Eles observam que, fixando o número de Reynolds, o aumento da concentração, c , aumenta a redução de arrasto até atingir um valor máximo, denominado MDR (*Maximum Drag Reduction*), também chamado Lei de Virk ou Assíntota de Virk. Numerosos trabalhos ao longo de muitos anos têm mostrado excelente acordo com a assíntota de Virk (MDR), a qual tem se confirmado como uma lei universal para qualquer combinação solvente-polímero (TOMS, 1948; VIRK *et al.*, 1970; MOUSSA; TIU, 1994; PTASINSKI *et al.*, 2001). Alguns anos mais tarde, Virk (1975) observa que a quantidade de polímero (concentração, c) requerida para alcançar MDR diminui com o aumento da massa molecular, M_v , para um dado polímero e um solvente. Ele constata que c e M_v são os fatores com maior influência na redução de arrasto. Um número grande de estudos tem mostrado que a redução de arrasto depende de muitos parâmetros, que são: concentração do polímero, c , massa molecular, M_v , Temperatura, T , número de Reynolds, Re , comprimento e estrutura molecular, flexibilidade e relaxamento polimérico e qualidade do solvente (SOARES, 2020; LUMLEY, 1969). Para limitar os custos, pequenas quantidades de polímeros com alta massa molecular são desejáveis. Essa meta torna-se o ponto central da maioria dos esforços nos estudos nessa área.

Redução de arrasto ocorre quando o fator de atrito da solução polimérica, f_p , é menor que o fator de atrito do solvente puro, f_s , escoando com o mesmo número de Reynolds (LUMLEY, 1969), que conduz a:

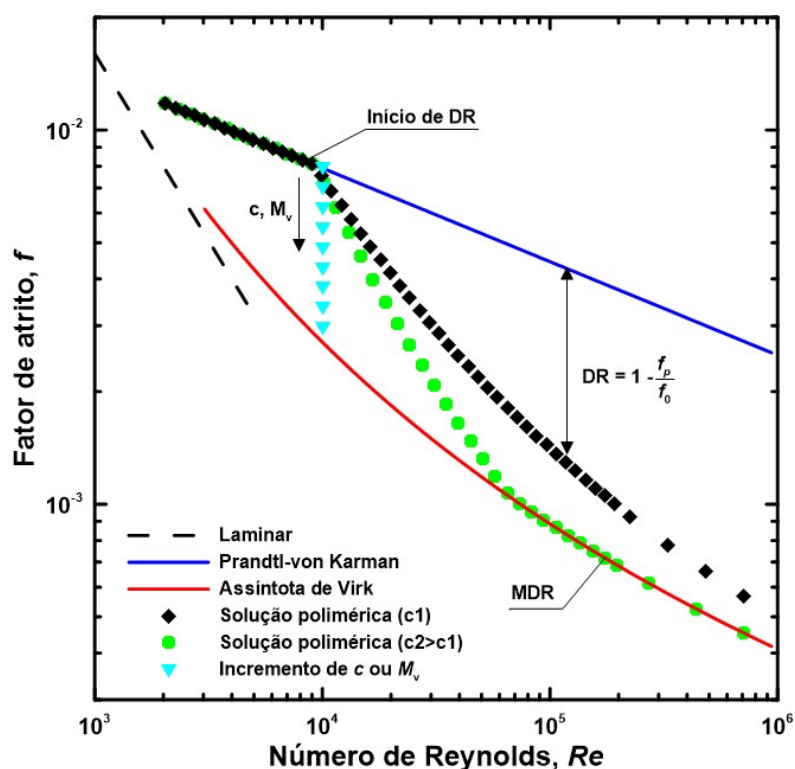
$$DR = 1 - \frac{f_p}{f_s} \quad . \quad (1.2)$$

Na Equação (1.2) DR é denominado coeficiente de redução de arrasto e seu valor fica no intervalo $0 \leq DR \leq MDR$. O valor de MDR fica em torno de 0,90 para Reynolds muito alto ($Re \approx 10^8$). O coeficiente de redução de arrasto aumenta com a concentração, c , e com a massa

molecular, M_v . Assim, a assíntota de Virk (linha vermelha na Figura 1) pode ser atingida aumentando c ou M_v a um Reynolds fixo. Mesmo com alta concentração e alta massa molecular o MDR não é atingido se o Reynolds for muito baixo, pois para começar a redução de arrasto é preciso atingir um Reynolds crítico (ou tensão de cisalhamento crítica, como descrito mais adiante). Baseado no trabalho de Virk (1975), os escoamentos turbulentos em tubos podem ser classificados em três tipos: 1) newtoniano (linha azul na Figura 1), caso o solvente seja newtoniano; 2) polimérico (círculos verdes na Figura 1) e 3) assintótico (linha vermelha na Figura 1).

Figura 1 – Fator de atrito f em função do número de Reynolds Re ilustrando alguns tipos de escoamento, o início da redução de arrasto e como a MDR (linha vermelha) pode ser alcançada. A linha preta tracejada e a linha azul são, respectivamente, o fator de atrito para o escoamento laminar e escoamento turbulento em tubos lisos. Os triângulos cianos representam o caso em que Re é fixado e DR aumenta pelo aumento de c ou M_v . Os losangos pretos e os círculos verdes representam os casos em que c ou M_v são fixados e Re varia. Fonte: Soares (2020).

Nota: traduzido pelo autor.



A literatura fornece relações para o cálculo do fator de atrito para cada um desses regimes de escoamento. O fator de atrito de Fanning é definido como,

$$f = \frac{2\tau_w}{\rho V^2} \quad . \quad (1.3)$$

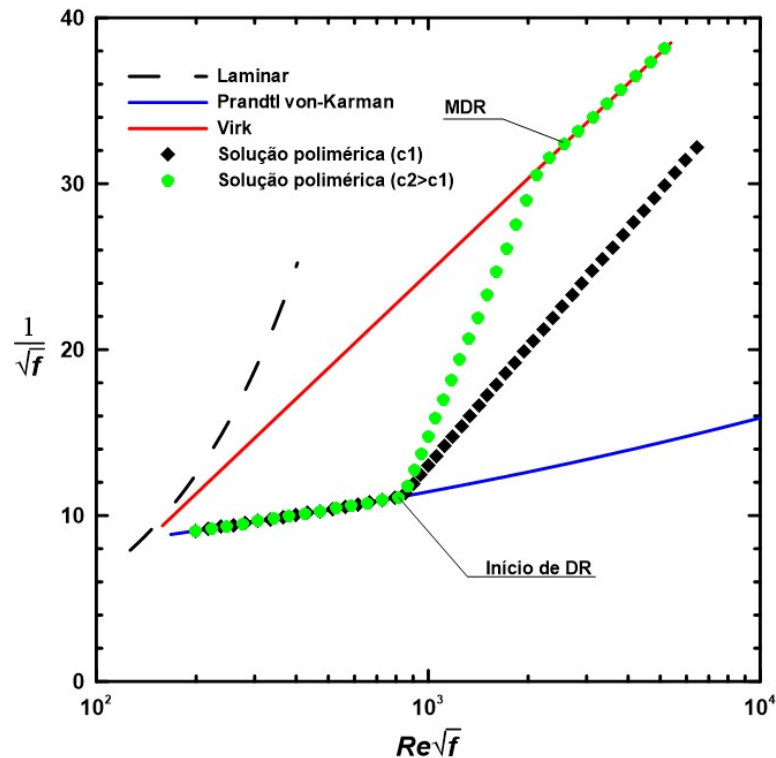
Onde τ_w é a tensão de cisalhamento na parede, ρ é a massa específica do fluido e V é a velocidade média do fluido. Para regime laminar (linha preta tracejada na Figura 1) o fator de atrito de Fanning é definido por:

$$f = \frac{16}{Re} \quad . \quad (1.4)$$

No escoamento turbulento newtoniano (linha azul) o fator de atrito de Fanning, f , é dado pela lei de Prandtl-von Karman,

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 4 \log_{10}(Re\sqrt{f}) - 0,4 \quad . \quad (1.5)$$

Figura 2 – Fator de atrito, f , em função do número de Reynolds, Re , em coordenadas de Prandtl-von Karman, ilustrando alguns tipos de escoamento e o início da redução de arrasto.



No regime assintótico (linha vermelha), quando ocorre a máxima redução de arrasto, MDR, ou Lei de Virk, o fator de atrito é descrito pela equação

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 19 \log_{10}(Re\sqrt{f}) - 32,4 \quad . \quad (1.6)$$

Essa equação não depende do tipo de polímero empregado (VIRK, 1975).

É comum usar a escala de Prandtl-von Karman para representar a relação fator de atrito-Reynolds, por isso apresenta-se na Figura 2, nessa escala, os mesmos dados apresentados na Figura 1. Os pontos das soluções poliméricas c_1 e c_2 no gráfico são simulados através da Equação (1.7), para concentrações de 10 ppm (círculos verdes) e 50 ppm (losangos pretos), ambas para PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.

Entre os regimes newtoniano e assintótico encontra-se o regime polimérico, bem mais difícil de descrever em termos matemáticos, pois depende de um grande número de parâmetros. As equações para o regime polimérico fornecem resultados menos precisos e são tidas como aproximações e não leis universais como os outros dois regimes de escoamento. Virk (1975) fornece uma equação para o escoamento polimérico. Posteriormente, Larson (2003), com alguns ajustes nessa equação, trata o assunto com mais detalhe, descrevendo a relação

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = (4 + \Delta) \log_{10}(Re\sqrt{f}) - 0,4 - \Delta \log_{10}((Re\sqrt{f})^*) \quad . \quad (1.7)$$

Onde $(Re\sqrt{f})^*$ é o valor de $Re\sqrt{f}$ na tensão de cisalhamento crítica na parede τ_w^* . A tensão τ_w^* é o valor da tensão em que começa a redução de arrasto. Esse ponto é indicado no gráfico $f-Re$ das Figuras 1 e 2). O parâmetro Δ , denominado incremento da inclinação, devido à inclinação que causa na curva de fator de atrito no gráfico $f-Re$ (círculos verdes e losangos pretos na Figura 2), é dado pela equação

$$\Delta = \kappa N^{3/2} \left(\frac{c}{M_v} \right)^{1/2} \quad . \quad (1.8)$$

Onde N é o número de ligações da cadeia polimérica, M_v é a massa molecular (g/mol) e c é a concentração (ppm). O coeficiente κ é, portanto, dimensional e tem um valor aproximado de $\kappa = 70 \times 10^{-6}$ na unidade apropriada, que é $(\text{g/mol.ppm})^{1/2}$. A tensão de cisalhamento crítica na parede, τ_w^* , onde começa a redução de arrasto, pode ser estimada por

$$\tau_w^* = \Omega_T R_G^{-3} \quad . \quad (1.9)$$

Onde R_G é o raio de giração da cadeia polimérica, em nm, τ_w^* é dada em Pa e o coeficiente Ω_T tem o valor de $4,4 \times 10^6 \text{ Pa nm}^3$. O raio de giração, R_G , é a distância média de todos os pontos de massa em uma cadeia de polímero até seu centro de gravidade. Ele se relaciona com o comprimento da cadeia de ponta a ponta, L . Usando a Teoria de Fox-Flory, apresentada com detalhe em Kulicke e Clasen (2004), é possível calcular R_G para uma combinação polímero-solvente, desde que se conheça a relação entre a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e a massa molecular, M_v , (essa relação é comentada mais adiante, no Capítulo 2). Como exemplo, para o PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6 \text{ g/mol}$ diluído em água a 25°C tem-se $R_G = 140 \text{ nm}$, o que conduz a $\tau_w^* = 1,60 \text{ Pa}$.

As mudanças do tipo de escoamento mostradas nas Figuras 1 e 2 são acompanhadas de mudanças no perfil de velocidade na camada limite (a média sobre as flutuações turbulentas). Na ausência de redução de arrasto, o perfil de velocidade newtoniano é obtido por duas equações, uma que governa o escoamento próximo à parede, na subcamada laminar ou subcamada viscosa, dada por $u^+ = y^+$, válida para $y^+ < 11,6$ (LARSON, 2003). Outra que governa o escoamento longe da parede, no núcleo turbulento, $u^+ = 2,5 \ln y^+ + 5,5$, válida para $y^+ > 11,6$. Nessas equações u^+ é a velocidade paralela ao eixo do tubo (direção x), adimensionalizada por $u^+ = u/(\tau_w/\rho)^{1/2}$. A distância normal à parede, y , é adimensionalizada por $y^+ = y(\tau_w/\rho)^{1/2}/\nu$, onde ν é a viscosidade cinemática do fluido, ρ é a massa específica do fluido e τ_w é a tensão de cisalhamento na parede. Na presença de agente redutor de arrasto, o perfil de velocidade no núcleo turbulento é modificado. A equação que descreve esse perfil é acrescida de um termo que representa os efeitos do escoamento polimérico. Esse termo depende da tensão de cisalhamento na parede, τ_w , da tensão de cisalhamento crítica na parede, τ_w^* , e do fator Δ ,

$$u^+ = 2,5 \ln y^+ + 5,5 + \frac{\sqrt{2}}{2} \log_{10} \left(\frac{\tau_w}{\tau_w^*} \right) \Delta \quad . \quad (1.10)$$

No escoamento polimérico é introduzido um perfil de velocidade para a camada de amortecimento polimérico, dado pela relação $u^+ = 11,7 \ln y^+ - 17,0$. Larson (2003), estudando a redução de arrasto em escoamento turbulento passando por uma placa plana, afirma que a influência do polímero somente existe na subcamada de amortecimento, que é muito fina comparada com o restante da camada limite turbulenta quando o número de Reynolds é alto.

O autor afirma também que à medida que se aproxima da região frontal da placa plana, onde os números de Reynolds são mais baixos (na placa tem-se $Re = \rho V x / \eta$, onde x é a distância da borda da placa), a camada limite turbulenta newtoniana torna-se mais fina, eventualmente colapsando contra a camada de amortecimento polimérica. Nesse regime de menor número de Reynolds há somente a camada de amortecimento cobrindo a subcamada laminar. A espessura dessa camada limite pode ser calculada usando a máxima redução de arrasto (MDR). Segundo Virk (1975), para todas as concentrações poliméricas e massas moleculares, localmente há somente dois perfis de velocidade simples, um deles é idêntico ao perfil logaritmico newtoniano e o outro é o perfil de velocidade MDR, também logaritmico, mas que aumenta por um fator de quase três, comparado com a lei da parede. O uso desses perfis para polímeros flexíveis implica que em uma parte do escoamento turbulento tem-se o perfil newtoniano (sem nenhuma alteração) e em outra parte o perfil MDR. O perfil turbulento ocorre longe da parede, enquanto o perfil MDR ocorre próximo à parede, na camada de amortecimento. O autor ressalta que isso é uma aproximação e a realidade é consideravelmente mais complexa.

Dimitropoulos *et al.* (2006) afirma que a força motriz do polímero é afetada principalmente pela dinâmica próxima à parede e não pela região plenamente turbulenta. O trabalho desses autores é o primeiro estudo empregando o modelo de turbulência DNS (simulação dinâmica direta) de soluções poliméricas em escoamento turbulento não homogêneo (com pontos discretos de injeção de polímero ao longo do canal). Em seu trabalho eles simulam a injeção do polímero em um canal aberto. O modelo calcula a concentração do polímero no escoamento com a coordenada x (comprimento do canal) e com a coordenada y (distância da parede). Os resultados mostram que a concentração média do polímero reduz desde a parede até atingir zero a 30% da altura da camada limite. Essas conclusões se apoiam no trabalho experimental de Mungal (2005), o qual mostra que o aditivo polimérico reside nas linhas de corrente de baixas velocidades, ou seja, próximo à parede. Sureshkumar *et al.* (1997), estudando escoamento turbulento de soluções poliméricas em um canal, também com a técnica de DNS, apoia a teoria viscosa de Lumley. Eles mostram que o nível de redução de arrasto permanece constante quando parâmetros dos modelos constitutivos são modificados, mas com a máxima viscosidade extensional fixada. Seu trabalho se baseia no fato de que pequenas taxas de escoamento extensional, se persistente, pode conduzir a grande aumento na viscosidade extensional de polímeros com alta massa molecular, até com concentrações poliméricas de poucos ppm.

Em estudos recentes, alguns autores tem sugerido que o regime de escoamento polimérico de redução de arrasto oscila no tempo e no espaço entre um estado de maior turbulência, denominado “turbulência ativa”, e um estado de menor turbulência, denominado “hibernação” (XI; GRAHAM, 2010; PEREIRA *et al.*; 2017b). Eles sugerem que as estruturas espaço-temporal que sustentam a turbulência nesse regime são substancialmente diferentes da turbulência newtoniana normal. Mesmo no regime MDR, a turbulência é suposta transicional em certo sentido e não é ainda bem definida (WHITE; MUNGAL, 2008). Alguns trabalhos de simulação têm feito esforços para identificar os menores domínios do escoamento (a um determinado número de Reynolds) em que a turbulência pode ser sustentada. Xi e Graham (2010), baseado em seu estudo de simulações numéricas analisando o escoamento turbulento de fluido newtoniano e polimérico em um canal, afirmam que a turbulência gera significativo alongamento das moléculas do polímero. As tensões resultantes atuam para suprimir essa turbulência e conduzir o escoamento na direção do regime de hibernação, que é uma turbulência muito fraca. Durante a hibernação, as moléculas não são mais fortemente alongadas e relaxam na direção do equilíbrio. Eventualmente, a hibernação termina quando novas flutuações turbulentas começam a crescer e o sistema retorna ao período de turbulência ativa. O estado de “turbulência ativa” outra vez alonga a cadeia polimérica e o ciclo se repete. A turbulência não pode desaparecer inteiramente, pois sabe-se que, na média, as moléculas de polímeros carregam fração substancial da tensão de cisalhamento (PTASINSKI *et al.*, 2003; WARHOLIC *et al.*, 1999). Essas considerações conduzem a um novo papel da turbulência no regime MDR como o estado em que turbulência hibernante é padrão, com turbulência ativa surgindo intermitentemente no espaço e no tempo apenas para ser suprimida pelo alongamento da cadeia polimérica (XI; GRAHAM, 2010).

No estudo de redução de arrasto em tubulação, como é o caso do presente trabalho, é importante saber se o polímero afeta o comprimento de entrada hidrodinâmica, já que a medição de pressão deve ser feita na região de escoamento completamente desenvolvida. Draad *et al.* (1998) mostram que a região de desenvolvimento do escoamento (ou comprimento de entrada, x_{cd}) é estendida com soluções poliméricas, quando comparado com fluido newtoniano, se o número de Weissenberg, We , exceder a unidade. O número de Weissenberg é definido como $We = \lambda \rho u_c^2 / \mu_s$, onde λ é o tempo de relaxação do polímero, ρ é a massa específica do fluido, u_c é a velocidade característica do escoamento e μ_s é a viscosidade da solução. Infelizmente, esses autores não fornecem um método para quantificar o aumento de comprimento de desenvolvimento do escoamento polimérico.

A análise experimental da redução de arrasto em escoamentos no interior de dutos tem como grande vantagem o fato de que esse tipo de escoamento representa a maior parte das aplicações práticas. Nas indústrias de processo, em geral, são encontradas grandes redes de tubulações dos mais variados tipos de fluidos. A análise da redução de arrasto em dutos é descrita por diversos autores, como Paterson e Abernathy (1970), Moussa e Tiu (1994), Vanapalli *et al.* (2006), Hadri *et al.* (2011) e Soares *et al.* (2015). Os estudos disponíveis na literatura analisam a redução de arrasto em função de vários parâmetros, como número de Reynolds, tipo de material usado como aditivo, concentração do polímero, temperatura da solução e degradação polimérica, entre outros fatores.

Apesar dos avanços alcançados no estudo da redução de arrasto, muitas questões do problema não são totalmente solucionadas. Como visto anteriormente, alguns aspectos são leis bem definidas, como é o caso do MDR. Entretanto, o escoamento denominado polimérico, onde o fator de atrito tem um valor intermediário entre os fatores de atrito newtoniano e do MDR, é descrito por equações que são consideradas ainda como aproximações bastante imprecisas. Além disso, essas equações são válidas apenas para a solução não degradada. Sabe-se que o coeficiente de redução de arrasto diminui com o tempo devido à degradação do polímero. Na subseção seguinte trataremos especificamente sobre degradação polimérica.

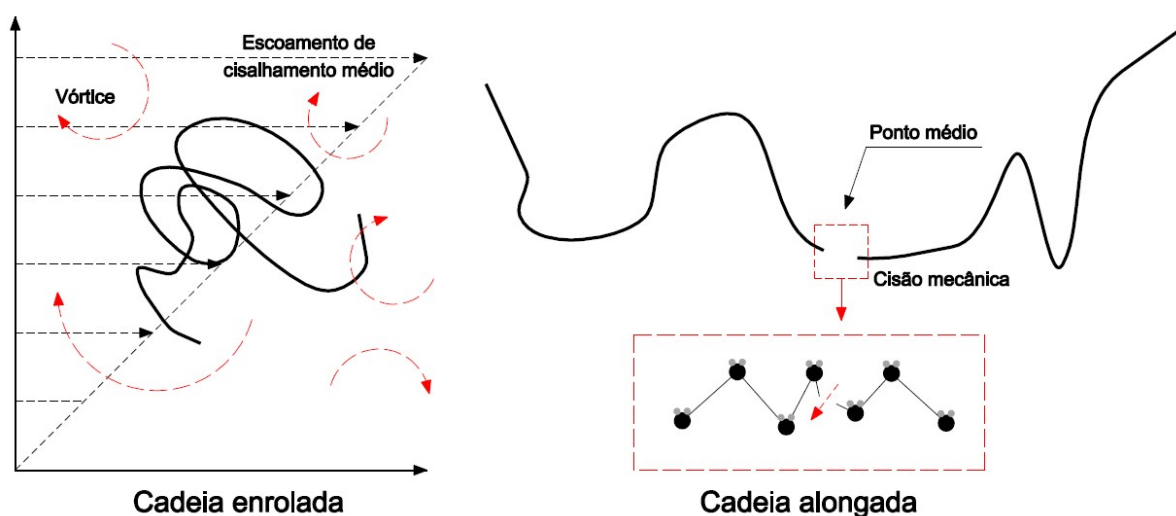
1.2.2 A cisão mecânica da cadeia polimérica

Apesar do grande benefício alcançado com a economia de energia em sistemas de escoamento onde se usa polímeros redutores de arrasto, há uma perda de eficiência no sistema devido à degradação irreversível do polímero, causada pela quebra da macromolécula, e consequentemente redução de sua massa molecular, resultante da interação mecânica entre as moléculas e as estruturas turbulentas. A Figura 3 ilustra o processo da cisão molecular de um polímero em escoamento turbulento.

Em seu estado não perturbado, a cadeia polimérica encontra-se enrolada. No movimento aleatório que é característico do escoamento turbulento, a cadeia é esticada pela atuação da força de arrasto hidrodinâmica. Ela precisa ficar inteiramente esticada antes de quebrar (ODELL; KELLER, 1986). Para entender melhor a degradação do polímero analisa-se a seguir as condições em que ocorre a cisão da cadeia polimérica. A cisão mecânica ocorre quando a força de arrasto máxima sobre a cadeia é maior que a força de ligação da molécula.

Vanapali *et al.* (2006) sugerem que a força máxima de arrasto na cadeia polimérica é proporcional a $Re^{3/2}$. Em experimentos com altos números de Reynolds (3×10^5) e taxas de cisalhamento maiores que 10^5 s^{-1} , usando tubos com 27,2 mm de diâmetro, Elbing *et al.* (2009) concluem que a força de ligação da molécula de polímero de PEO e de PAM é de, respectivamente, 3,2 e 3,8 nN.

Figura 3 – Esquema da cisão da cadeia polimérica. Fonte: Soares (2020).



A cisão mecânica pode ocorrer em escoamento laminar ou turbulento. Em um escoamento laminar, puramente extensional, uma macromolécula é esticada pelo escoamento médio e a força é máxima no seu centro. De acordo com Odell e Keller (1986), essa força é dada pela seguinte relação:

$$F_d \propto \dot{\epsilon} \eta M_v^2 \quad (1.11)$$

Onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de extensão média (ou taxa elongacional), η é a viscosidade do solvente e M_v é a massa molecular (SOARES, 2020). No escoamento turbulento, a força F_d também é proporcional a M_v^2 (VANAPALLI *et al.*, 2006), mas diferente do escoamento laminar elongacional, as condições críticas não são dadas pelo escoamento médio extensional. Soares (2020) relata que o cisalhamento médio desempenha um papel importante, mas os polímeros são principalmente esticados pelas estruturas turbulentas, por meio de um mecanismo de contra torque, cuja intensidade produz uma extensão local que o autor denomina de $\dot{\epsilon}_{ap}$ (taxa de extensão aparente). O autor relata ainda que a principal diferença do escoamento laminar é que $\dot{\epsilon}_{ap}$ não é constante no tempo (ponto de vista euleriano) e isto é altamente dependente da

concentração e da massa molecular do polímero e esse fato é crucial para entender como essas variáveis afetam a eficiência de DR .

Tem sido mostrado que, como o comprimento da cadeia polimérica aumenta com o aumento de M_v , o polímero torna-se mais suscetível à degradação por cisão da cadeia (PATERSON; ABERNATHY, 1970; CULTER *et al.*, 1975; HORN; MERRILL, 1984), que efetivamente reduz o M_v e a habilidade do polímero para reduzir arrasto. Horn e Merril (1984) mostram que cadeias poliméricas tendem a sofrer cisão no ponto médio, onde as tensões são mais altas, e tem o efeito de reduzir pela metade o M_v para cada evento que ocorre. Essas observações tem inspirado inúmeras pesquisas para determinar as condições sob as quais ocorre a degradação polimérica. Como ilustrado na Figura 3, a cadeia, que está a princípio enrolada, é esticada pela ação das estruturas turbulentas e a cisão só ocorre após seu completo alongamento. Por isso, a degradação mecânica do material tornou-se objeto de muitos estudos.

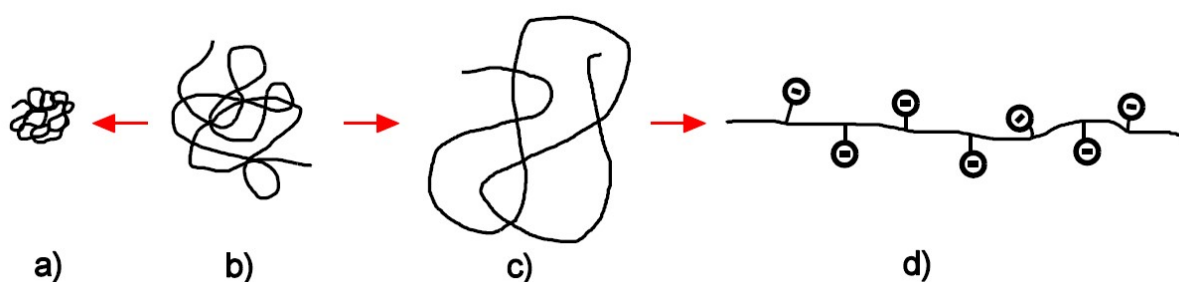
Desde o primeiro trabalho sobre cisão de cadeia polimérica de Frenkel (1944), muitos esforços têm sido realizados para entender completamente esse importante fenômeno. A degradação polimérica ocorre em várias partes do sistema de tubulação, como rotores de bombas, tubos retos, válvulas, curvas, cotovelos, tês, entradas, saídas, expansões, contrações, orifícios, etc. Esses componentes interrompem o escoamento suave do fluido e causam perdas de cargas adicionais devido à separação do escoamento e à mistura que eles induzem. Esses vórtices adicionais podem também aumentar a degradação do polímero. Em um sistema típico com tubos longos, como é o caso de oleodutos, a influência desses acessórios é menor, devido à pequena quantidade de acessórios em relação ao comprimento total da tubulação. Por outro lado, em sistemas com várias válvulas e curvas em uma distância curta, a influência desses acessórios na degradação polimérica pode ser muito significativa. A Figura 4 ilustra o processo de estiramento e relaxação da cadeia polimérica que acontece continuamente no escoamento turbulento. No escoamento laminar esse processo também pode ocorrer, mas não de forma cíclica. O estiramento se dá quando o fluido passa por uma geometria que impõe uma alta taxa de extensão à cadeia.

Figura 4 – Esquema do alongamento e relaxamento da cadeia polimérica. Adaptado de Kulicke e Clasen (2004).



Polímeros são moléculas em forma de cadeia que assumem uma estrutura semelhante a uma bobina em soluções diluídas. Mesmo que a molécula mude continuamente sua forma sob a influência de movimento termodinâmico estatístico (sem considerar o movimento macroscópico do fluido), ela preenche um espaço esférico constante em solução ao longo de uma média de tempo. Em princípio, uma molécula também pode assumir a forma de partículas esféricas agregadas compactas, ou no caso de polímeros iônicos assumem uma estrutura linear em forma de bastão, devido às forças de repulsão que agem na cadeia (KULICKE; CLASEN, 2004). Mais adiante veremos que a cisão mecânica é influenciada pela configuração, estrutura dos polímeros e qualidade do solvente. Quanto à configuração, a cadeia polimérica pode estar enrolada ou alongada, como ilustrado na Figura 4, em um fluido em movimento. No escoamento turbulento a cadeia passa continuamente por ciclos de estiramento e relaxação. A Figura 5 ilustra as conformações que uma cadeia polimérica pode assumir quando o fluido está em repouso.

Figura 5 – Representação esquemática dos diferentes estágios da conformação dos polímeros em uma solução, com o fluido em repouso. (a) compacto; (b) solução pseudo-ideal, onde a cadeia permanece em sua forma não perturbada; (c) bom solvente; (d) haste rígida. Fonte: Kulicke e Clasen (2004). Nota: traduzido pelo autor.

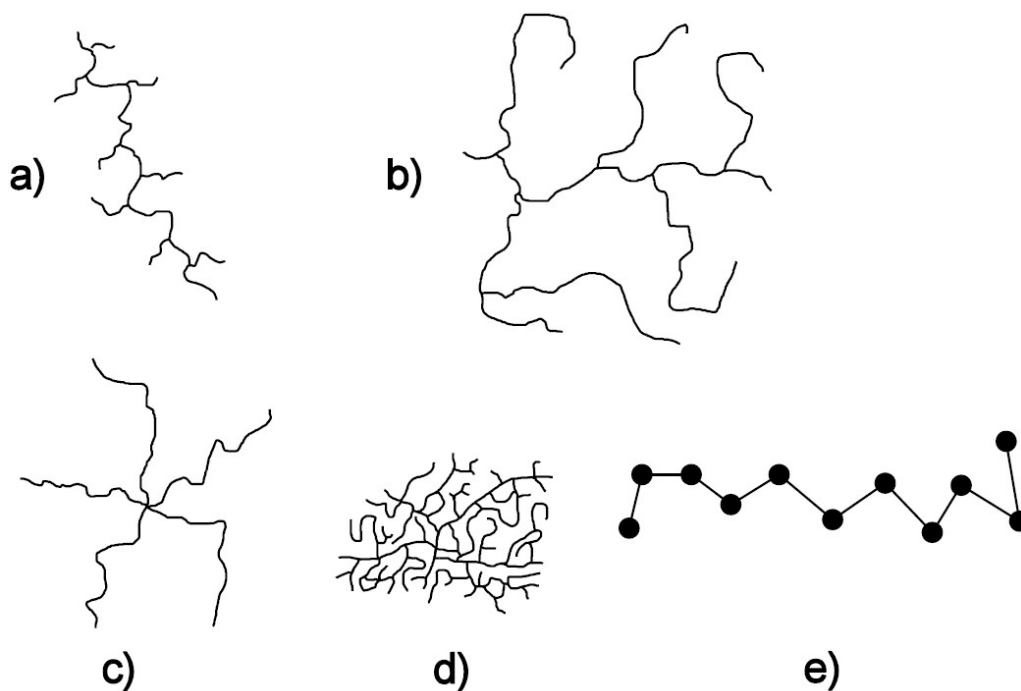


Quanto à estrutura, os polímeros podem ser lineares ou ramificados, como ilustrado na Figura 6. Existem várias formas de ramificação: cadeia curta, cadeia longa, estrela e dendrímeros. O PEO é um polímero de cadeia linear e dissolve muito bem na água. As mudanças na estrutura química de um polímero também afetam as interações dos segmentos do polímero com o solvente. Em um bom solvente, a cadeia tende a ficar mais expandida devido ao fenômeno da solvatação, condição em que as moléculas do soluto estão rodeadas por moléculas do solvente.

Outra característica do polímero que afeta a viscosidade é a polidispersidade, que quantifica a distribuição de sua massa molecular. Na maioria dos casos nem todas as moléculas do polímero tem a mesma massa molecular média da amostra e a distribuição é heterogênea. A polidispersidade Q é definida por:

$$Q = \frac{M_v}{M_n} \quad (1.12)$$

Figura 6 – Diferentes tipos de estruturas de polímeros: (a) cadeia curta ramificada; (b) cadeia longa ramificada; (c) cadeia em forma de estrela; (d) hiper-ramificação (dendrímeros); (e) cadeia linear. Fonte: Kulicke e Clasen (2004). Nota: traduzido pelo autor.



Onde M_v é a massa molecular com média das massas, dado por:

$$M_v = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \sum x_i M_i \quad . \quad (1.13)$$

Em que m_i , M_i e x_i são, respectivamente, a massa, a massa molecular e a fração mássica de cada molécula. A massa molar M_n é o valor médio da massa molar que pode ser calculada pela razão entre a soma das massas de todas as moléculas e o número de todas as moléculas (n_i):

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum y_i M_i \quad . \quad (1.14)$$

Como visto anteriormente, o coeficiente de redução de arrasto, DR , é uma função crescente com a massa molecular, M_v . Como a cisão mecânica da cadeia polimérica reduz M_v , consequentemente diminui o valor de DR . Por isso, é de suma importância o estudo da cisão mecânica de polímeros (NGUYEN; KAUSCH, 1992; KELLER; ODELL, 1985; HORN; MERRIL, 1984). A elucidação da interação entre a molécula de polímero e o escoamento do fluido que resulta na cisão é interessante porque envolve o mecanismo que relaciona a estrutura molecular (quebra da ligação química) com a escala macroscópica (força hidrodinâmica).

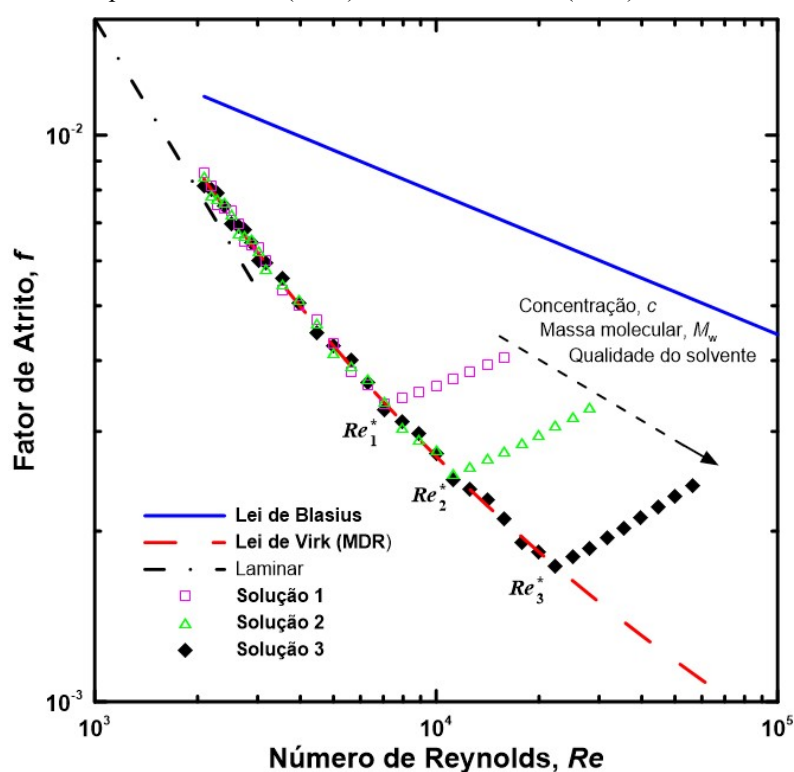
Vários autores (SOARES, 2020; PEREIRA; SOARES, 2012; LUMLEY, 1969; VIRK, 1975; WHITE; MUNGAL, 2008; MOUSSA; TIU, 1994) mostram que a degradação polimérica depende de diversos parâmetros: concentração do polímero no fluido, massa molecular do polímero, estrutura química do polímero, configuração linear do polímero, temperatura, intensidade turbulenta (medida pelo número de Reynolds), interação polímero-solvente (ou qualidade do solvente), tempo de residência (período de tempo que as moléculas sofrem escoamento turbulento), geometria ou ocorrência local (contrações, expansões, etc) e polidispersidade.

Moussa e Tiu (1994), usando tubos capilares com vários comprimentos e diâmetros, desenvolvem um estudo detalhado sobre os fatores que afetam a degradação polimérica no escoamento turbulento em tubos. Eles avaliam os efeitos da concentração polimérica, razão de contração, comprimento e diâmetro do tubo, número de passes, qualidade do solvente e massa molecular do polímero. Os autores sugerem que a maior parte da degradação ocorre na região de entrada devido à alta taxa de extensão à qual a molécula é exposta. A Figura 7, que traça o

fator de atrito, f , em função do número de Reynolds, Re , ilustra a influência da concentração, c , da massa molecular, M_v , e da qualidade do solvente na degradação do polímero.

Figura 7 – Representação esquemática da influência da concentração, c , da massa molecular, M_v , e da qualidade do solvente na degradação do polímero. A linha preta tracejada e a linha azul são, respectivamente, os fatores de atrito para escoamento laminar e escoamento turbulento em tubos lisos. A linha vermelha tracejada é a assíntota de Virk. O número de Reynolds crítico (Re^*) indica o valor de Re onde inicia a degradação do polímero.

Adaptado de Soares (2020) e de Moussa e Tiu (1994).



Supondo que uma solução polimérica possui as propriedades suficientes para atingir a MDR, logo, para baixos Re , o fator de atrito será pequeno, acompanhando a assíntota de Virk (linha vermelha pontilhada na Figura 7). A partir de um número de Reynolds crítico, Re^* , o fator de atrito começa a aumentar e se separa da assíntota de Virk, devido à degradação do polímero. Moussa e Tiu (1994) mostram que Re^* é uma função crescente da concentração, da massa molecular e da qualidade do solvente. Para investigar o efeito do solvente, os autores usam Poliisobutileno (PIB) de alta massa molecular dissolvido em ciclohexano (bom solvente, com 0,5% em peso) e tolueno (solvente pobre, com 1% em peso). A degradação do PIB em ambos os solventes é avaliada desde baixas até extremas taxas de cisalhamento. Seus experimentos mostram que o MDR é alcançado para baixos números de Reynolds, porém, a partir de um valor crítico ($Re^* = 2,5 \times 10^4$ nesse caso particular) o fator de atrito aumenta devido ao início da degradação do polímero. O polímero se degrada mais em um solvente

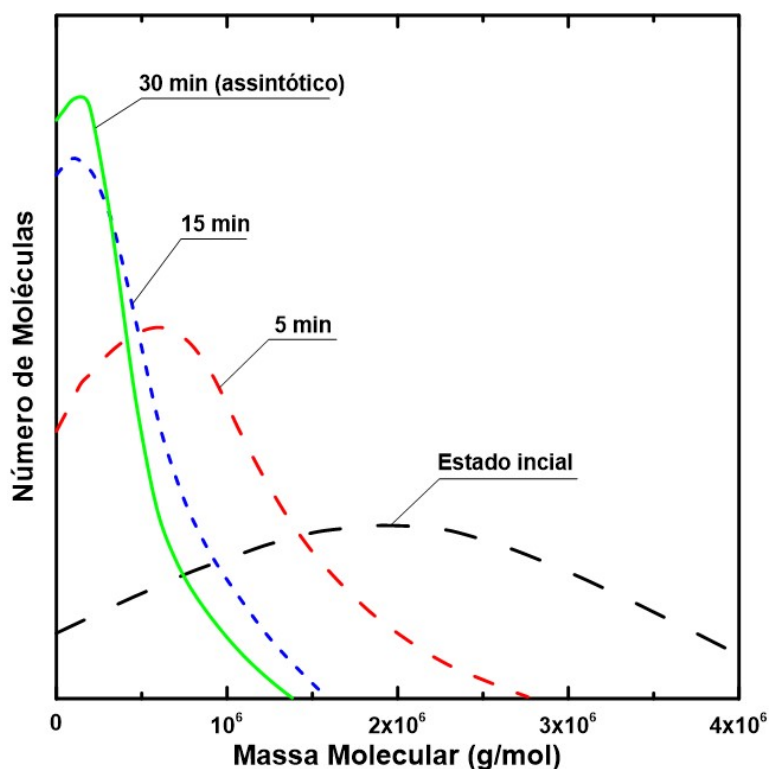
pobre em baixo número de Reynolds, porém, em altos Re , ocorre o efeito inverso, ou seja, o polímero se degrada mais rápido no bom solvente. Isso ocorre porque o solvente pobre é mais estável que o bom solvente. Harrington e Zimm (1965) também observa esse efeito, que apesar do Re^* ser menor para o solvente pobre, esse se torna melhor redutor de arrasto em altos Re do que a solução em bom solvente. As medições da distribuição da massa molecular dos polímeros mostram que a cisão ocorre no ponto médio da cadeia, tanto em bom quanto em mau solvente.

Na avaliação dos efeitos da concentração do polímero sobre a degradação, Moussa e Tiu (1994) mostram que em baixos números de Reynolds, o MDR é alcançado mesmo com baixas concentrações (10 ppm de xarope de milho). Os autores sugerem que degradação ocorre em valores muito baixos de Re , mesmo quando $Re < Re^*$, mas ainda não há número de moléculas degradadas suficiente para aumentar o fator de atrito. Para concentrações mais altas, há mais cadeias longas afetando a redução de arrasto. Quanto maior a concentração, maior é o Re^* onde o fator de atrito se separa da curva de MDR. Os autores mostram também que além da massa molecular média, a degradação é influenciada pela polidispersidade (heterogeneidade na distribuição de M_v). Seus resultados indicam que, usando dois polímeros com mesma massa molecular, aquele que tem maior polidispersidade degrada mais rápido. Isto é explicado pelo fato de que as moléculas com valores mais altos de M_v são mais suscetíveis à cisão. A influência da polidispersidade diminui com o aumento da degradação polimérica. Estudos tem mostrado que cisão na cadeia induzida pelo escoamento, somada com a redução da massa molecular média, também restringe a distribuição da massa molecular (BUCHHOLZ *et al.*, 2004; ISLAM *et al.*, 2004).

Sabe-se que após um longo tempo, a distribuição da massa molecular atinge um valor assintótico. Tal fato é demonstrado de forma independente, para escoamentos laminares elongacionais e turbulentos, por diferentes pesquisadores (SOARES, 2020). Usando cromatografia, Lee *et al.* (2002) demonstram que a massa molecular média do poliisobutileno solubilizado em querosene e sua distribuição atinge um estado estacionário em um escoamento turbulento muito rapidamente, em uma geometria de disco rotativo com alta velocidade, após cerca de 30 minutos. Na Figura 8, pode-se ver que, inicialmente, a distribuição da massa molecular é muito ampla, mas tende a se estreitar. Isso significa que o escoamento turbulento quebra preferencialmente as moléculas longas e, no estado final, todas as macromoléculas têm quase o mesmo tamanho. Vanapalli *et al.* (2005) também comprovam tal fato. Eles realizaram muitos experimentos nos quais um escoamento turbulento de uma

solução polimérica é estudado sem o uso de bombas. Com o auxílio de cromatografia em gel, Vanapali *et al.* (2005) mostram que a distribuição da massa molecular atinge sua forma final muito rapidamente, após apenas 10 passagens por seu sistema, composto basicamente por dutos. Como esperado, as moléculas não se quebram indefinidamente. A quebra é acentuada no início, mas cessa depois de um tempo suficiente quando um estado de equilíbrio entre os polímeros e o escoamento turbulento é alcançado (SOARES, 2020).

Figura 8 – Esquema da evolução da distribuição da massa molecular de uma solução de 100 ppm de poliisobutileno em querosene, antes da degradação (estado inicial) e após degradação, para 5, 15 e 30 minutos. O escoamento turbulento é produzido em um disco rotativo a alta velocidade angular ($\omega = 77,8$ rad/s). Adaptado de Soares (2020), com dados de Lee *et al.* (2002). Nota: traduzido pelo autor.



Moussa e Tiu (1994) constataam que a degradação do polímero é devida principalmente à entrada da tubulação. As tensões de cisalhamento na parede no escoamento completamente desenvolvido têm menor influência na degradação. Seus resultados estão de acordo com Culter *et al.* (1975). Resultados similares são obtidos por Paterson e Abernathy (1970), que medem a queda de pressão em duas seções diferentes do tubo. Seus resultados mostram que a degradação na entrada do tubo é muito mais acentuada do que aquela que ocorre no tubo reto.

Ao trocar uma entrada com bordas vivas por outra em formato de sino, o autor conclui que a entrada com bordas vivas causa muito mais degradação. Horn e Merrill (1984) estuda a degradação em escoamento extensional de poliestireno monodisperso em solução diluída. Escoando a solução através de contração abrupta eles descobrem que a cisão da cadeia ocorre no ponto médio da molécula de polímero. Nesse estudo, os autores avaliam também a degradação em escoamento turbulento em tubo. Em seu sistema, eles minimizaram os acessórios de contração abrupta e expansão a fim de eliminar todas as fontes de extensão e altas taxas de deformação, exceto aquelas geradas pelas próprias estruturas turbulentas. Horn e Merrill (1984) propõe que a cisão do polímero é causada pelas características extensionais geradas pelas estruturas turbulentas e que isto ocorre com as cadeias estendidas e alinhadas com o escoamento.

Para testar os efeitos do número de Reynolds sobre a degradação, Moussa e Tiu (1994) testam duas soluções pré-cisalhadas. A solução 1 pré-cisalhada a $Re < Re^*$ e a solução 2 pré-cisalhada a $Re > Re^*$. A solução 2 já começa e segue com o fator de atrito maior que a curva do MDR, enquanto a solução 1 começa na curva do MDR, mas separa-se dessa curva em um ponto onde $Re < Re^*$. O comportamento da solução 1 mostra que degradação ocorre mesmo a baixos números de Reynolds ($Re < Re^*$). Isso é mais um indicativo de que as moléculas do polímero começam a se quebrar mesmo quando $Re < Re^*$ e continuam se quebrando em altos Re .

Moussa e Tiu (1994) testam também a influência relação de diâmetros de uma contração cônica na degradação. Eles utilizam uma contração cônica onde o diâmetro à jusante é de 1,54 mm (tubo capilar) e o diâmetro à montante, do tanque de alimentação, é variável. O fluido utilizado é uma solução aquosa de 25 ppm de poliacrilamida. Eles observam que o aumento da relação de diâmetros na contração cônica de 50 para 95 não tem nenhum efeito na redução de arrasto. Cabe ressaltar que os resultados encontrados no presente trabalho para contração abrupta (esta geometria tem grande influência sobre a redução de arrasto) são bem diferentes daqueles encontrados para contração cônica por Moussa e Tiu (1994). Esses autores sugerem que a razão de contração pode não ser importante para causar degradação do polímero. Para avaliar a influência do comprimento do tubo na degradação polimérica os autores testam, com mesmo Re e mesmo fluido, o escoamento em dois tubos, um com comprimento 0,5 m e outro com comprimento $L \rightarrow 0$ (mudança de diâmetro em um comprimento muito curto, tipo placa de orifício). Eles não observam diferença substancial

entre os dois experimentos. Esse é mais um indício de que a maioria da degradação ocorre na região de entrada do tubo.

Quanto à influência do tempo de residência (t_r) ou período que as moléculas sofrem escoamento turbulento, a literatura em geral mostra que a redução de arrasto diminui com t_r de forma exponencial, devido à degradação do polímero, até atingir um valor constante (em geral maior que zero). Nos trabalhos experimentais em bancada de tubulação é comum descrever a redução de arrasto em função do número de passagens do fluido através do sistema (ou número de passes N_p), ao invés de descrever em função do tempo. Utilizando três polímeros diferentes (poliacrilamida, óxido de polietileno e goma xantana) Sandoval e Soares (2016) estudam a degradação mecânica e concluem que DR atinge um valor assintótico após cerca de 40 passes. Em seu sistema de tubulação, composto basicamente por região de entrada e trecho reto, os autores avaliam a degradação como um todo, sem mencionar em que parte do sistema ela ocorre com maior intensidade. No entanto, eles mostram dois casos: um em que o escoamento é impulsionado por um compressor de ar e outro em que é impulsionado por uma bomba centrífuga. Seus resultados mostram que ao passar pelo rotor da bomba a degradação do polímero (principalmente do PEO) é mais intensa e DR alcança valores assintóticos mais baixos, concluindo que o rotor causa considerável degradação no polímero.

Desde o primeiro tratado de cisão de cadeias poliméricas por Frenkel (1944), diversas pesquisas tem sido conduzidas para entender os mecanismos básicos de cisão molecular. Trabalhos mais antigos são feitos com escoamento em tubos (PATERSON; ABERNATHY, 1970; CULTER *et al.*, 1975; SEDOV *et al.*, 1979; HUNSTON; ZAKIN, 1980; HORN; MERRIL, 1984; MOUSSA; TIU, 1994). Trabalhos mais recentes de degradação são realizados em sistemas de escoamento rotativo (KIM *et al.*, 2000; NAKKEN *et al.*, 2001; CHOI *et al.*, 2002; KALASHNIKOV, 2002; PEREIRA; SOARES, 2012). Esses e outros estudos confirmam que a degradação polimérica é influenciada pela massa molecular, M_v , concentração do polímero, c , qualidade do solvente, intensidade da turbulência e geometria de escoamento. A maioria dos estudos avalia a influência desses parâmetros na degradação polimérica medindo o fator de atrito ou a viscosidade intrínseca. Vanapali *et al.* (2005) estudam a degradação de polímero em escoamento turbulento relacionada à redução da massa molecular através da técnica de espalhamento de luz. Um excelente trabalho de revisão sobre degradação polimérica foi feito por Soares (2020).

Quando a cadeia polimérica sofre um estiramento pode ocorrer a quebra das ligações de carbono (C-C ou C-O) presentes na cadeia (cisão), reduzindo a massa molecular, M_v , do

quatro amostras e constatam que há uma diminuição da viscosidade à medida que o fluido avança na tubulação. Quando a taxa de cisalhamento é $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$, as viscosidades medidas são aproximadamente 7,0 mPa.s no tanque, 6,5 mPa.s à jusante do rotor da bomba, 5,8 mPa.s após a redução e 3,5 mPa.s após 12,7 metros de tubo reto. Como a viscosidade é uma função crescente da massa molecular, eles concluem que houve redução de M_v e, portanto, cisão mecânica do polímero. Isso mostra claramente que há degradação em cada um desses trechos, inclusive no rotor da bomba. A degradação é mais acentuada no trecho reto de 12,7 metros. Eles fazem testes com as massas moleculares de 2×10^6 , 4×10^6 g/mol e 8×10^6 g/mol, para a mesma concentração de PEO. As diferenças de viscosidades das amostras tomadas em cada um dos pontos do sistema são menos pronunciadas para os valores menores de M_v .

Estudando o escoamento nas geometrias de seção cruzada, expansão-contração cônicas e sistemas rotativos (Taylor-Couette e discos rotativos), Vanapalli e colaboradores (2006) sugerem uma correlação para o cálculo da força máxima que atua sobre a cadeia polimérica, que é dada por:

$$F_{max} = A^{3/2} \frac{\pi \mu^2 Re^{3/2} L^2}{4 \rho d^2 \ln(L/a)} \quad (1.15)$$

Onde, A é uma constante de proporcionalidade relacionada à geometria do escoamento, μ é a viscosidade do solvente, L é o comprimento do contorno da cadeia, isto é, comprimento máximo de extensão da cadeia polimérica e a é o diâmetro estimado da cadeia que pode ser $\sim 1 \text{ nm}$, conforme Boyer e Miller (1977), válido para PEO e PAM. O uso de um único comprimento não é completamente apropriado se as soluções usadas forem polidispersas, resultante de uma distribuição de vários comprimentos de cadeias. A teoria de escala de degradação polimérica descrita por esses autores sugere que a cisão da cadeia ocorre na escala de Kolmogorov. Nesse estudo em particular a influência da geometria sobre a força máxima que atua na cadeia é pequena, para as três geometrias avaliadas. Isso é mostrado no valor da constante A da Equação (1.15), que variou entre 0,94 e 3,24. Cabe ressaltar que esse estudo foi realizado para um canal muito pequeno, onde a dimensão característica do escoamento usada para o cálculo do número de Reynolds é a altura do canal, $d = 0,5 \text{ mm}$.

Uma objeção ao uso do comprimento do contorno da cadeia como escala de comprimento do polímero é que em média, as cadeias de polímeros são enroladas e muito menores do que o comprimento total da cadeia estendida. Portanto, para ocorrer a cisão na cadeia polimérica é necessário que ocorra o alongamento da molécula. Gupta e colaboradores (2004) encontram que, para escoamento interno, na parede, ocorre a extensão completa da

cadeia polimérica. Eles constataam que na camada de amortecimento ocorre um pico de aproximadamente 70% da extensão máxima da cadeia. Esse resultado indica que as cadeias do polímero esticadas poderiam estar na ordem do comprimento do contorno quando ocorre a cisão, pois quanto maior a extensão, maior a força na cadeia. Uma estimativa de L (a máxima extensão da cadeia polimérica) para o PEO pode ser fornecida pela equação dada por Larson (1999), $L = 0,82nl_0$. Nessa relação, n é o número de ligações ($n = n_0M_{vs}/M_o$), l_0 é o comprimento médio da ligação C-C. O valor 0,82 quantifica os ângulos da ligação na cadeia polimérica, n_0 é o número de ligações do monômero, M_{vs} é a massa molecular no estado permanente para a cisão a uma taxa de cisalhamento da parede fixada e M_o é a massa molecular do monômero. O monômero do PEO tem uma ligação C-C (comprimento de ligação $l_0 = 1,54 \text{ \AA}$) e duas ligações C-O ($l_0 = 1,43 \text{ \AA}$), o que resulta para PEO um comprimento médio de ligação de $l_0 = 1,47 \text{ \AA}$. Se é razoável assumir que todas as ligações devem quebrar a aproximadamente a mesma força F_{max} , uma simples relação entre o número de Reynolds e o comprimento de contorno, L , da cadeia pode ser determinado. Para avaliar o valor de L , pode-se considerar que a taxa de cisalhamento na parede, $\dot{\gamma}_w$, é proporcional à tensão de cisalhamento na parede, que por sua vez é uma função do fator de atrito. A Equação (1.16), dada por Vanapalli *et al.* (2005), relaciona a massa molecular com a taxa de cisalhamento da parede para o PEO,

$$\dot{\gamma}_w = 3,4 \times 10^{18} M_{vs}^{-2,20} . \quad (1.16)$$

Elbing *et al.* (2009) utilizam a relação $F_{max} \sim Re^\alpha$. Eles encontram que α é igual a, respectivamente, 1,39, 1,52 e 1,47 para PEO com $M_v = 2, 4$ e $8 \times 10^6 \text{ g/mol}$. Quando eles fazem uma média de todos os testes com PEO, que utilizam em seus experimentos, encontram um valor de $\alpha = 1,46 \pm 0,11$, que está de acordo com o valor teórico de 1,5 previsto por Vanapalli *et al.* (2006). Tudo isso indica que para haver a cisão da cadeia molecular, a força de arrasto máxima deve ser igual ou maior que a força de ligação da cadeia. Vanapalli *et al.* (2006) encontram que a constante de proporcionalidade, A , da Equação (1.15), que indica o efeito da geometria do escoamento, é igual a $2,09 \pm 1,15$, baseado em experimentos de cisão.

Longas cadeias de polímeros sofrem cisão em escoamentos intensos, por causa do acoplamento da escala mecânica macroscópica e da escala atômica. As interações que conectam essas duas escalas são pouco conhecidas (VANAPALLI *et al.*, 2006). Desde que Frenkel (1944) publicou o primeiro tratado sobre cisão de cadeias poliméricas, há mais de 70 anos, essa questão fundamental permanece sem solução.

As teorias de cisão para escoamento laminar levantam a hipótese de que a força de arrasto, F_d , experimentada pela corrente, induz uma tensão que quebra a molécula se essa for maior que a força crítica da ligação covalente do polímero. Em um escoamento puramente extensional, a tensão máxima ocorre no ponto médio (PATERSON; ABERNATHY, 1970; HUNSTON; ZAKIN, 1980; MOUSSA; TIU, 1994). Se a cadeia do polímero estendida é modelada como uma haste delgada, então a tensão induzida pelo arrasto é $F_d \sim \mu VR \sim \mu \dot{\epsilon} R^2$ (ODELL; KELLER, 1986). Nessa relação, μ é a viscosidade do solvente, V é a velocidade relativa do solvente que passa pela metade do comprimento (R) e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de extensão microscópica do fluido ($\dot{\epsilon} \sim V/R$). Duas teorias laminares identificam regimes diferentes, dependendo da razão entre o tempo de relaxação do polímero e o tempo de permanência do escoamento, dado pelo número de Deborah (De). Para escoamento envolvendo ponto de estagnação em uma fenda transversal, as cadeias são totalmente esticadas, tal que $R \sim O(L)$, onde L é o comprimento do contorno da cadeia. Por outro lado, em escoamento transiente extensional gerado em geometrias de contração-expansão, as cadeias adotam somente uma conformação parcialmente esticada e $R \sim O(R_g)$, onde R_g é o raio de giração (RABIN; 1988). Esse modelo de escoamento viscoso produz relações distintas: $\dot{\epsilon}_c \sim L^{-2}$ para $De \ll 1$ e $\dot{\epsilon}_c \sim L^{-1}$ para $De \gg 1$, onde $\dot{\epsilon}_c$ é a taxa de deformação crítica para a cisão. A diferença nos expoentes do comprimento de contorno da cadeia, L , é significativa, porque L é muito grande para polímeros redutores de arrasto ($\sim 20 \mu\text{m}$) e DNA genômico ($\sim 40\text{-}1600 \mu\text{m}$). De fato, essas macromoléculas com L grande são tão propensas à cisão que tendem a se romper no escoamento gerado por uma seringa operada manualmente.

Essas duas teorias de cisão são bem sucedidas quando confrontadas com dados experimentais (ODELL; KELLER, 1986). Porém, permanecem algumas questões. Primeiro, nos escoamentos laminares, ambas as teorias preveem que $\dot{\epsilon}_c \sim \mu^{-1}$ para uma dada cadeia de polímero. Porém, experimentos de escoamento em contração em que a viscosidade foi manipulada tem encontrado que $\dot{\epsilon}_c \sim \mu^{-0,25}$ (NGUYEN; KAUSCH, 1992). Em segundo lugar, experimentos de cisão em escoamentos em canais convergentes mostram uma dependência do diâmetro de entrada da taxa de deformação $\dot{\epsilon}_c$. Terceiro, evidências sugerindo que o número de Reynolds (Re) do escoamento afeta os expoentes da escala laminar são inconsistentes com os modelos (ISLAM *et al.*, 2004). Quarto, estimativas da força de ligação nos modelos de cisão no escoamento laminar são cerca de duas ordens de grandeza menor que aquele apresentado pela teoria (GRANDBOIS *et al.*, 1999).

Diferentemente do escoamento laminar, no escoamento turbulento, a força de arrasto, F_d , é definida pela estrutura turbulenta, isto é, $F_d = \mu \dot{\gamma}_r R^2$, onde $\dot{\gamma}_r$ é a taxa de deformação das flutuações de velocidade associadas com a escala de comprimento, r , da cascata de Kolmogorov; μ é a viscosidade do solvente e R é a metade do comprimento da cadeia. Como a extensão do polímero é fixada ($R \sim L$) e a taxa de deformação aumenta quando r diminui, a força de arrasto na cadeia aumenta com a redução da escala espacial. A máxima força de arrasto ocorre na escala de Kolmogorov (VANAPALLI *et al.*, 2006). Esses autores estudam a cisão de cadeia polimérica em escoamento turbulento, com dois polímeros diferentes, PEO e PAM, e três diferentes geometrias, seção cruzada, contração-expansão e sistema rotatório. Seus dados são para uma larga faixa de dimensão d (63-72.500 μm), Re (25-2,6 x 10⁶) e fluidos com diferentes viscosidades e qualidade de solvente. Eles mostram que a força de arrasto experimentada pela cadeia é máxima quando R é da ordem de L , onde a cadeia polimérica é completamente estendida e a taxa de deformação é máxima. Considerando que no escoamento laminar e turbulento a cisão ocorre no ponto médio da cadeia (HORN; MERRIL, 1984; ODELL; KELLER, 1986; NGUYEN; KAUSCH, 1992; CHOI *et al.*, 2002), eles tratam a macromolécula como completamente esticada, como o arrasto em uma haste rígida no escoamento homogêneo da escala de viscosidade. Assim, a força de arrasto máxima é dada pela Equação (1.15). A concordância da Equação (1.15) com os resultados experimentais indica que as cisões poliméricas são explicadas pela tensão gerada por flutuações de velocidade na escala de escoamento turbulento de Kolmogorov. Isso conduz à algumas implicações. A cisão do polímero no escoamento turbulento delimitado por paredes é dominada pelo comportamento na região externa (núcleo turbulento), ao invés da região interna (camada de amortecimento). A cisão polimérica em escoamento turbulento é afetada pela geometria somente quando a constante A da Equação (1.15) é da ordem da unidade. A teoria da cascata de Kolmogorov é aplicável aos dados de cisão na literatura, embora muitos desses experimentos tenham sido realizados em pequenas geometrias ($\sim 10^2 \mu\text{m}$). Forças de ligações covalentes podem ser extraídas diretamente dos mecanismos de experimentos com fluidos.

Vanapalli *et al.* (2006) sugerem que a cisão na região externa domina os resultados, porque o escoamento volumétrico na região interna, próximo à parede, é também pequeno para ser detectado na distribuição da massa molar, que é relatada nos experimentos de cisão. Por exemplo, para $Re = 10^4$, somente 10,2% do volume de fluido passa através da região

interna da camada limite turbulenta no escoamento em tubo. Para $Re = 10^5$, o volume de fluido na região interna é apenas de 1,0% do total. Assim, embora a cisão induzida pelas flutuações na parede é uma hipótese convincente, eles concluem que a cascata de Kolmogorov governa a cisão em escoamento turbulento, porque isso atua nas regiões do escoamento que compõem a maior parte do volume de fluido.

De acordo com a teoria da cascata de Kolmogorov, as pequenas escalas de turbulência são universais e independentes do escoamento médio. Essa propriedade da cascata implica que a escala de cisão polimérica em escoamentos turbulentos é pouco sensível às geometrias usadas para gerar turbulência. Vanapalli *et al.* (2006) encontra evidências dessa observação, porque os dados obtidos para três geometrias diferentes resultam em valores bem próximos para o expoente α na relação entre a força de arrasto e o número de Reynolds, $F_d \sim Re^\alpha$. Os valores encontrados por eles são $\alpha = -1,26$ (seção cruzada), $\alpha = -1,43$ (contração-expansão) e $\alpha = -1,59$ (sistema rotativo). Esses valores são bem próximos daquele predito na teoria, que é de $\alpha = -1,5$. A força de tração no escoamento laminar tem uma relação diferente com o número de Reynolds, Re , comparado com o escoamento turbulento quanto à escala de cisão. A interação entre as menores escalas de turbulência e as maiores escalas do polímero dominam a relação entre as forças do escoamento e a cadeia polimérica mais longa, que pode permanecer sem se quebrar no escoamento turbulento, os processos exibem um comportamento universal. O mecanismo da cisão da cadeia é então governado pela Equação 1.15. A teoria de cisão pode ser usada também para avaliar a cisão em escoamentos de agregados de polímeros (VLACHOGIANNIS *et al.*, 2003). Essa teoria pode ser aplicada para projetar geometrias de escoamento para evitar a quebra da cadeia polimérica em aplicações diversas. A escala de Kolmogorov, r , é estimada por $r = dRe^{-3/4}$, onde d é a escala de comprimento do escoamento (VANAPALLI *et al.*, 2006).

Estudos envolvendo escoamento elongacional em um ponto de estagnação prevê a ruptura da cadeia polimérica em seu ponto médio, devido à tensão induzida pelo arrasto viscoso (ODELL; KELLER, 1986). Nesse caso, para cadeias monodispersas, $\dot{\epsilon}_c \sim M_v^{-2}$, onde $\dot{\epsilon}_c$ é a taxa de deformação crítica para a cisão no ponto de estagnação e M_v é a massa molecular do polímero. No regime transiente rápido que ocorre no ponto de estagnação, a cadeia polimérica experimenta uma forte tensão em um curto tempo de residência (menor que o tempo de relaxação característico da cadeia). Assim, a cisão ocorre enquanto a cadeia é parcialmente esticada (NGUYEN; KAUSCH, 1992).

Escoamento através de uma contração abrupta ou cônica tem sido usada como modelo de escoamento rápido transiente (NGUYEN; KAUSCH, 1992). O escoamento transiente rápido produz $\dot{\epsilon}_c \propto M_v^{-1}$ (RABIN, 1988). A relação $\dot{\epsilon}_c \propto M_v^{-2}$ tem sido observada no escoamento através de um ponto de estagnação (ODELL; KELLER, 1986). Enquanto $\dot{\epsilon}_c \propto M_v^{-1}$ tem sido observado no escoamento em contrações (NGUYEN; KAUSCH, 1992; NGUYEN; KAUSCH, 1988). Modelos teóricos simples de cisão de cadeia induzido pelo escoamento são confrontados frequentemente por dados experimentais e questões não resolvidas permanecem. Experimentalmente, altas taxas de extensão, $\dot{\epsilon}$, em ponto de estagnação são tipicamente geradas em ambientes com pequenos comprimentos característicos (<1 mm) (KELLER; ODELL, 1985; SCRIVENER *et al.*, 1979). Essas pequenas dimensões são frequentemente alcançadas no escoamento por meio de contração abrupta à montante do ponto de estagnação. A combinação entre esses dois tipos de escoamento e seus possíveis efeitos na cisão da cadeia são pontos a serem investigados. No escoamento através do ponto de estagnação e no escoamento transitório rápido é previsto que a cisão da cadeia polimérica ocorre com alta probabilidade no ponto médio da cadeia. Porém, simulações usando a técnica de dinâmica Browniana indicam que as cadeias adotam um conjunto de conformações, das quais muitas não são simétricas no ponto médio (HORN; MERRIL, 1984; ODELL; TAYLOR, 1994). Mas outros autores apoiam a hipótese de que a cisão ocorre no ponto médio da cadeia (HUNSTON; ZAKIN, 1980; NGUYEN; KAUSCH, 1986; REESE ;ZIMM, 1990). Um melhor acordo entre resultados experimentais e simulações sobre cisão polimérica deve ser melhor investigado.

Islam *et al.* (2004) estudam o escoamento de PEO em uma seção cruzada de pequenas dimensões (comprimento característico $d = 500$ μm). Essa seção cruzada possui dois tipos de contração à montante, uma abrupta e outra cônica. Eles medem a distribuição de massa molar para as duas configurações, para avaliar a cisão mecânica. O estudo deles teve como meta principal avaliar a cisão molecular na fenda cruzada (seção cruzada). A contração abrupta e a contração cônica são utilizadas como acessório para reduzir a seção de escoamento desde o tubo principal de maior diâmetro até a fenda de pequenas dimensões. Diferentemente do presente trabalho, eles não quantificam a cisão da cadeia na contração. Usando técnica de espalhamento de luz para medir a massa molecular M_v eles relacionam a distribuição de M_v com o número de passes do escoamento, para uma solução de PEO de 200 ppm, a uma taxa de deformação nominal $\dot{\epsilon} = 24.200$ s^{-1} . Esse teste é feito na célula de escoamento da seção cruzada com contração abrupta. Degradação progressiva do polímero ocorre até alcançar

cerca de 70 passes. O grande número de passes ocorre porque as moléculas atravessam diferentes linhas de correntes na região de estagnação da seção cruzada e experimentam diferentes probabilidades de cisão. Assim, a probabilidade de quebra da molécula passando através do dispositivo é baixa. Em seus experimentos, eles estimam que a probabilidade é de 15 a 20% das cadeias quebrarem por cada passe.

Em seu estudo em escoamento elongacional de solução polimérica através de seção cruzada, Islam *et al.* (2004) comparam a degradação polimérica causada apenas pela contração com a degradação causada pelo efeito combinado da contração e do ponto de estagnação na seção cruzada. Eles constatarem que o efeito combinado causa uma cisão molecular maior no fluido, medida pela redução da massa molecular mais intensa. Os autores também avaliam a influência da geometria montada à montante da seção cruzada. Eles comparam a degradação polimérica no sistema quando se tem à montante uma contração abrupta ou uma contração gradual, e constatarem que os resultados são praticamente os mesmos, ou seja, a massa molecular (M_v) final, após 70 passes, é cerca de 7×10^5 g/mol para ambos os casos, sendo que o M_v inicial é de $3,5 \times 10^6$ g/mol. Sua comparação é feita com números de Reynolds diferentes, porém com a mesma taxa de cisalhamento. O estudo do efeito das contrações (abruptas ou gradual) na cisão molecular realizado por eles é trabalho secundário, já que essas geometrias são necessárias em seu aparato para reduzir as dimensões do escoamento para atingir o pequeno canal da seção cruzada, que é de 500 μm . Seu estudo principal é a cisão mecânica da cadeia polimérica na seção cruzada.

Ryskin (1987) e Rabin (1988) tentam fazer uma previsão teórica da escala em que ocorre a cisão da cadeia polimérica. Islam *et al.* (2004) constatarem que um aumento na taxa de deformação nominal produz uma diminuição na massa molecular crítica (o valor de M_v em que ocorre a cisão). Os autores encontram que em altos números de Reynolds é válida a relação $\dot{\epsilon} \sim M_{v,\text{crit}}^{-1,04 \pm 0,07}$, válido para $3600 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 26.400 \text{ s}^{-1}$. Essa faixa corresponde a $910 < Re < 6600$. Vale ressaltar que, utilizando um fluido 6 vezes mais viscoso, para outro intervalo, $1.700 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 24.000 \text{ s}^{-1}$ e $70 < Re < 940$, eles encontram uma relação bem diferente, que é $\dot{\epsilon} \sim M_{v,\text{crit}}^{-1,93 \pm 0,15}$. A literatura em geral sugere que a relação entre a taxa de extensão, $\dot{\epsilon}$, e a massa molecular, M_v , é $\dot{\epsilon} \sim M_{v,\text{crit}}^{-2}$, em escoamento elongacional, e $\dot{\epsilon} \sim M_{v,\text{crit}}^{-1}$, quando as moléculas quebram de acordo com mecanismo de cisão rápido transiente em um fluxo através de uma contração abrupta (NGUYEN; KAUSCH, 1992). A transição entre os dois regimes de escala ocorre a $Re \sim 1.000$. Eles relatam que essa teoria da cisão é independente da arquitetura da cadeia e da qualidade do solvente.

1.2.3 Escoamento de soluções poliméricas em acessórios de tubulação

Um outro tópico importante é o escoamento de soluções poliméricas em acessórios de tubulação de perda de carga localizada. Chernyuk *et al.* (2002) estudam o escoamento de soluções aquosas de poliacrilamida ($M_v = 3,6 \times 10^6$ g/mol) em contrações e expansões abruptas. Em seu sistema, o fluido passa pela contração e logo em seguida pela expansão. O tubo entre as duas peças tem 5,81 mm de diâmetro e 116 mm de comprimento. A variação da razão de diâmetros é feita modificando-se os diâmetros à montante da contração e à jusante da expansão, mantendo o tubo intermediário fixo. Os autores avaliam a redução de arrasto (DR) em função da relação de diâmetros ($R_d = D_{\text{jusante}}/D_{\text{montante}}$), do número de Reynolds (Re) e da concentração do polímero (c). A relação de diâmetro varia de 0,17 e 1,0 para a contração e entre 1,0 e 5,75 para expansão. O estudo é feito com concentração do polímero entre 5 e 5000 ppm e com número de Reynolds entre 1.000 a 25.000. Eles concluem que, para $Re = 25.000$, na contração o polímero provoca um aumento do arrasto quando a relação de diâmetros, R_d , é menor que 0,84. O arrasto é maior para as maiores concentrações. Quando a relação de diâmetro é maior que 0,84 ocorre uma redução de arrasto e DR alcança o maior valor ($DR \approx 63\%$) quando $R_d = 1,0$ para a solução com 500 ppm. A redução de arrasto alcança um mínimo, $DR \approx -280\%$ (o sinal negativo indica que houve um aumento de arrasto) para $c = 5000$ ppm e $R_d = 0,17$. Para a expansão abrupta, os autores mostram que ocorre redução de arrasto quando $R_d < 2,45$, para o mesmo valor de Re . Para $R_d > 2,45$ ocorre aumento de arrasto, porém muito menos intenso do que aquele que ocorre na contração abrupta. A redução de arrasto alcança o valor $DR \approx -25\%$ para $R_d = 4,5$ e $c = 100$ ppm. Para números de Reynolds menores, os autores também observam aumento de arrasto para os valores de $R_d > 2,70$ (expansão) e $R_d < 0,37$ (contração). Um outro estudo (BOCKCHOON *et al.*, 1991) avalia o comportamento de um fluido viscoelástico redutor de arrasto em expansão abrupta em tubos, utilizando soluções de PAM de 200 a 1000 ppm diluídas em água, para relação de raios de 1,39 e 1,90. Os autores encontram que o coeficiente de perda de pressão aumenta com o número de Reynolds (Re varia de 4.800 a 107.000). Eles relatam que o coeficiente de perda de carga, K_L , para as soluções poliméricas é bem menor que o coeficiente para a água. Eles afirmam que esse fato pode ser atribuído ao alongamento das moléculas de polímero na etapa de expansão súbita, reduzindo assim a dissipação da energia cinética através da expansão. Esses dois trabalhos não avaliam a influência dos acessórios de perda localizada na degradação do polímero.

1.2.4 Assuntos de redução de arrasto que carecem de investigação

Apesar da grande quantidade de trabalhos desenvolvidos sobre redução de arrasto nos últimos 70 anos, desde o trabalho inicial de Toms (1948), e os significativos avanços obtidos, muitos pontos ainda carecem de investigação. Dos dez parâmetros listados anteriormente que afetam a redução de arrasto e a cisão mecânica, seis deles são características do material (dos polímeros ou da interação polímero-solvente) que são: concentração, massa molecular, estrutura química, configuração, qualidade do solvente e polidispersidade. Três parâmetros são características do escoamento (temperatura, número de Reynolds e tempo) e o último é o aspecto geométrico (SOARE, 2020). Conforme visto, todos esses parâmetros foram estudados de alguma forma. Os trabalhos realizados mostram grandes avanços, mas não respondem todas as questões. Muitos estudos poderiam ainda ser feitos combinando grupos dessas grandezas. Quanto à geometria, os estudos de DR podem ser feitos em: tubo reto, geometria rotativa, contração e expansão cônica ou abrupta, placa de orifício, tê, válvula, curva, rotor de bomba centrífuga, entrada de tubo, tubo capilar, meio poroso, etc. Poderiam ser realizados estudos dos efeitos de cada um dos parâmetros de material e parâmetros do escoamento em cada uma dessas geometrias. Em tubo reto e geometria rotativa já foram avaliados praticamente todos esses parâmetros, mas carece de investigação trabalhos nas outras geometrias (MOUSSA; TIU, 1994; PEREIRA; SOARES, 2012; SANDOVAL; SOARES, 2016). Há alguns trabalhos avaliando DR em rotores de bombas, entradas de tubos, contrações, seção cruzada, tubo capilar e meio poroso, mas não avaliando todas as variáveis (MOUSSA; TIU, 1994). Os efeitos da concentração, massa molecular, tempo e temperatura sobre a redução de arrasto escoando através de contrações abruptas ou cônicas, rotores de bombas, entradas de tubos, curvas, tês, válvulas e placas de orifícios, ainda carecem de investigação.

Poderiam ser feitos também estudos que resultem em modelos matemáticos para determinar DR em função das diversas variáveis envolvidas. A Equação 1.7 fornece um meio para calcular o fator de atrito no escoamento polimérico não degradado em tubo reto, em função do número de Reynolds, concentração, massa molecular e interação polímero-solvente. Modelos para determinar o fator de atrito (ou DR) para soluções degradadas em função de todas essas variáveis ainda podem ser explorados (VIRK, 1975; LARSON, 2003). Estudos fornecendo correlações para calcular DR nos acessórios de tubulação em função dos

parâmetros de material e de escoamento também são áreas a serem investigadas. Outro ponto são trabalhos que melhorarem a precisão dos modelos já existentes.

Tabela 1 – Resumo de trabalhos em cisão mecânica de polímeros. CS, cross-lot (cruzeta); CE, contração-expansão; RT, rotativo turbulento (geometria rotativa); OJ, jatos opostos; CH, contração hiperbólica; TR, tubo reto; Cont, contração.

Estudo de cisão	Geom	d (mm)	Faixa de Re		Regime	Referência
DNA	CE	0,25	$2,9 \times 10^2$	$5,85 \times 10^2$	Lam	Levinthal e Davison (1961)
DNA	CE	0,20	$1,75 \times 10^3$		Lam	Wetmur e Davidson (1968)
DNA	CE	0,383	$3,7 \times 10^2$	$6,2 \times 10^3$	Lam	Bowman e Davidson (1972)
PS/decalin	CS	0,30	$2,5 \times 10^1$	$1,6 \times 10^3$	Lam	Odell e Keller (1986)
PS/tolueno	CS	0,30	$1,32 \times 10^3$	$1,32 \times 10^4$	Lam	Odell e Keller (1986)
PS/decalin/Efeito Temp	CS	0,50			Lam	Odell <i>et al.</i> (1990)
PS/decalin	CE	0,50	$4,53 \times 10^3$	$6,4 \times 10^4$	Lam	Nguyen e Kausch (1992)
PS/efeito de viscosidade	CE	0,50	$2,1 \times 10^1$	$2,1 \times 10^5$	Lam	Nguyen e Kausch (1992)
PS/efeito de temperatura	CE	0,50	$1,1 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	Lam	Nguyen e Kausch (1992)
PS/efeito de geometria	CE	0,35-1	$2,3 \times 10^2$	$2,4 \times 10^5$	Lam	Nguyen e Kausch (1992)
DNA	OJ	0,60	$2,11 \times 10^3$		Lam	Odell e Taylor (1994)
DNA	CE	0,063	$2,30 \times 10^3$	$7,98 \times 10^3$	Lam	Thorstenson et al (1998)
PS/vários solventes	RT	72,5; 9	$1,36 \times 10^6$	$2,58 \times 10^6$	Turb	Kim et al. (2000)
DNA	RT	72,5	$1,2 \times 10^6$		Turb	Choi (2002)
PEO/água	CS	0,50	$1,55 \times 10^2$	$3,2 \times 10^3$	Turb	Islam <i>et al.</i> (2004)
PEO/50% glicerina	CS	0,50	$8,0 \times 10^1$	5×10^2	Turb	Islam <i>et al.</i> (2004)
PEO/água	CE	0,50	$2,93 \times 10^3$	$3,07 \times 10^3$	Turb	Islam <i>et al.</i> (2004)
PEO/água	CE	10,90	$4,0 \times 10^4$	$2,81 \times 10^5$	Turb	Vanapalli <i>et al.</i> (2005)
PAM/água	CE	10,90	$4,37 \times 10^4$	$1,93 \times 10^5$	Turb	Vanapalli <i>et al.</i> (2005)
PEO/água	RT	60; 10	$7,06 \times 10^4$	$2,19 \times 10^5$	Turb	Vanapalli <i>et al.</i> (2006)
PAM/água	RT	60; 10	$8,47 \times 10^4$	$2,3 \times 10^5$	Turb	Vanapalli <i>et al.</i> (2006)
PEO/água	Cont	0,02			Lam	Nghe <i>et al.</i> (2010)
PEO/água	RT	0,99	1300	1300	Turb	Pereira e Soares (2012)
PEO/água	TR	16,5	7×10^4	$1,1 \times 10^5$	Turb	Sandoval e Soares (2016)
PEO/água	CH	0,2				Garrepally (2020)
PEO/água	Cont	16,5	7×10^4	9×10^4	Turb	Presente trabalho (2021)

Conforme resumido na Tabela 1 a literatura apresenta uma grande quantidade de trabalhos realizados sobre cisão mecânica da cadeia polimérica. Entretanto, apesar dos notáveis avanços, algumas questões necessitam de investigação. A maioria das pesquisas de degradação polimérica em contrações concentram-se em analisar esse efeito em escoamento puramente extensional (regime laminar), onde a taxa de extensão $\dot{\epsilon}$ é constante no tempo. Dos

estudos em regime turbulento, alguns são em geometrias rotativas, outros em tubos retos ou geometrias em pequenos canais, com dimensões (altura do canal ou diâmetro) até 0,5 mm. Apenas dois trabalhos listados nesta tabela avaliam a cisão da cadeia polimérica em contrações em regime turbulento (ISLAM *et al.*, 2004; VANAPALLI *et al.*, 2005). O trabalho de Islam e colaboradores (2005) tem como objetivo investigar a taxa de extensão crítica ($\dot{\epsilon}_c$) em que ocorre a cisão da cadeia. Eles estabelecem essa relação para dois casos: escoamento elongacional em uma cruzeta e escoamento turbulento em uma contração abrupta. O foco do trabalho deles é estabelecer relações que fornecem $\dot{\epsilon}_c$ em função da massa molecular do polímero, do tipo $\dot{\epsilon}_c = M_v^n$. Por outro lado, o trabalho de Vanapalli e colaboradores (2005) tem como meta estabelecer um novo limite para a máxima redução de arrasto assintótica (MDR) determinado pela cisão da cadeia. Diferentemente desses dois estudos, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a queda do coeficiente de redução de arrasto (DR) quando uma contração abrupta é introduzida no sistema operando com escoamento turbulento. Não se avalia aqui a taxa de extensão crítica onde começa a cisão da cadeia nem a influência da cisão no MDR. Diante dos vários trabalhos listados a serem investigados, nosso trabalho avalia DR em função da massa molecular (M_v), da concentração do polímero (c) e do número de passes (N_p) quando o fluido passa através de uma **contração abrupta**. Os trabalhos disponíveis na literatura apresentam DR em função desses parâmetros (ou do tempo ao invés do número de passes) para o escoamento turbulento em tubo reto (SANDOVAL; SOARES, 2016) e geometria rotativa (PEREIRA; SOARES, 2012), mas não para escoamento através de contração. O presente trabalho também propõe um modelo matemático para determinar o coeficiente de redução de arrasto em função de quatro parâmetros: c , M_v , N_p e relação de diâmetros na contração abrupta.

1.3 Caracterização do problema

O presente trabalho tem como objetivo analisar a degradação mecânica do polímero flexível PEO em escoamento turbulento com redução de arrasto em um sistema de tubulação quando contrações abruptas estão presentes. Utiliza-se nesse estudo uma bancada similar àquela utilizada por Sandoval e Soares (2016), que é composta em sua maior parte por tubos com diâmetro interno de 16,5 mm, acessórios (tês, curvas, válvulas), um compressor e dois reservatórios. Avalia-se aqui a degradação polimérica nas contrações com relação de diâmetro 2x1 e 1,5x1. Para efeito de comparação, são realizados também testes com trecho reto. São

avaliadas soluções aquosas de óxido de polietileno (PEO). Com objetivo de estudar a influência da massa molecular (M_v) sobre a redução de arrasto e a degradação polimérica, são feitos testes com quatro valores de M_v diferentes: $1,0 \times 10^6$, $2,0 \times 10^6$, $5,0 \times 10^6$ e $8,0 \times 10^6$ g/mol. Os efeitos da concentração do polímero, c , são analisados testando-se soluções com $c = 25, 50, 100$ e 200 ppm. Os testes são feitos com várias passagens da solução polimérica pela bancada. Em cada passe é medido o fator de atrito do escoamento e calcula-se o coeficiente de redução de arrasto, dado pela relação $DR = 1 - f_p/f_0$, onde f_p e f_0 são, respectivamente, os fatores de atrito da solução polimérica e do solvente puro. A degradação polimérica (quebra da macromolécula) faz com que DR diminua com o número de passes pela bancada, N_p , até assintotizar para um valor constante, quando então o teste é encerrado (o que ocorre após 30 ou 40 passes). Para evitar a degradação da solução polimérica causada pelo rotor de bomba centrífuga, o fluido de teste é deslocado por um compressor de ar conectado pneumaticamente a um vaso de pressão. Assim, a configuração da bancada não permite operar com Reynolds fixo, mas sim com pressão fixa no vaso. Portanto, o número de Reynolds diminui durante o teste, causado pela redução da vazão, que por sua vez é causada pela perda de eficiência do polímero para reduzir arrasto. A faixa de Reynolds dos testes analisados está entre 70.000 e 90.000.

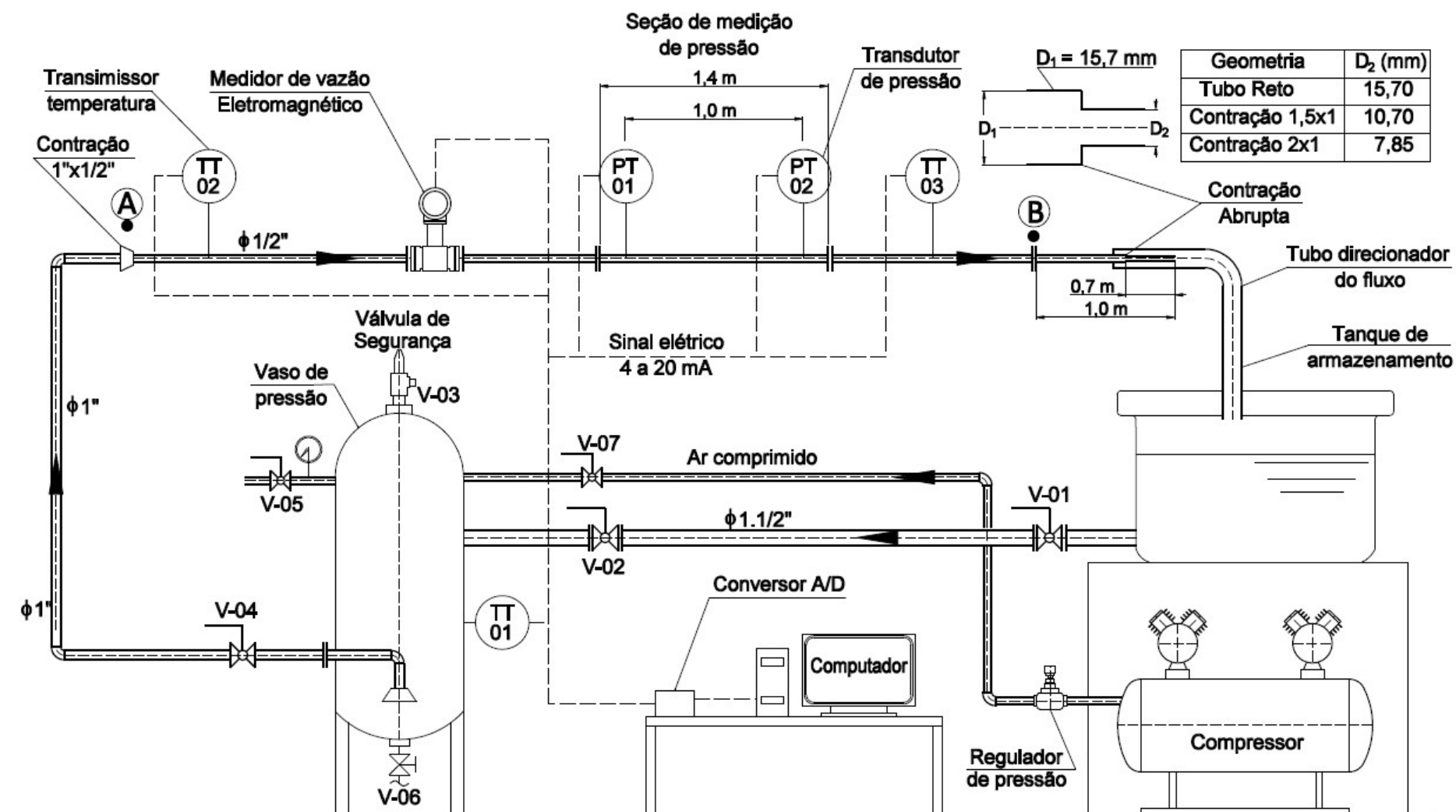
2 ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Apresenta-se neste capítulo a bancada de realização dos testes; a descrição dos equipamentos auxiliares; os procedimentos de preparo e caracterização das soluções poliméricas, incluindo a medição da viscosidade intrínseca e determinação da concentração de *overlap* e a descrição dos experimentos de redução de arrasto.

2.1 Descrição geral da bancada

No presente trabalho utiliza-se uma bancada de tubulação conforme mostrado no desenho esquemático na Figura 10. A bancada é bem similar àquela utilizada por Sandoval e Soares (2016). Ela é composta basicamente por um tanque de armazenamento, um vaso de pressão, uma válvula de segurança (V-03), uma bomba centrífuga, um compressor de ar, tubos, conexões, um medidor de vazão, dois transmissores de pressão (PT-01 e PT-02), três transmissores de temperatura (TT-01, TT-02 e TT-03) e resistências de aquecimento inseridas no vaso de pressão. O líquido pode circular pela bancada impulsionado pela bomba ou pelo compressor. A bomba centrífuga, da marca Dancor, modelo CAM-W6C, rotação máxima de 3450 rpm, tem potência elétrica de 1,10 kW e vazão máxima de 4,2 m³/h. A bomba possui um inversor de frequência para controlar a rotação e, conseqüentemente, a vazão. O compressor de ar, marca Schulz, modelo MSV 12/175, do tipo odontológico, é isento de óleo lubrificante, para não contaminar o fluido de trabalho. O compressor possibilita o escoamento do fluido sem a passagem pela bomba, com o objetivo de reduzir os efeitos da degradação mecânica que seria causada pelo rotor da bomba centrífuga. O vaso de pressão tem capacidade de 350 litros e pressão máxima de trabalho de 8,7 bar. A bomba e as resistências elétricas não foram usadas nesta pesquisa.

Figura 10 – Desenho esquemático da bancada de tubulação utilizada nos testes de redução de arrasto.



2.1.1 Instrumentação

Todos os instrumentos utilizados na bancada (medidores de vazão, pressão e temperatura) emitem sinal de saída de 4 a 20 mA. O medidor de vazão é do tipo eletromagnético, marca Emerson Progress Management e modelo Rosemount 8732, com faixa de medição de 0,01 a 12,0 m/s, o que corresponde a uma faixa de 0 a 9,2 m³/h, com precisão de 0,5% do valor medido. O medidor de vazão eletromagnético é não intrusivo. Ele consiste em uma bobina magnética que circunda o tubo e dois eletrodos perfurados no tubo, de modo que os eletrodos estejam em contato com o fluido, mas não interfiram no escoamento e, portanto, não causem perda de carga nem degradação do polímero. Como o princípio de medição desse medidor é baseado em corrente elétrica, é necessário que a água contenha uma quantidade adequada de íons para seu funcionamento. A água utilizada como solvente atende esse requisito.

Os três transmissores de temperatura (TT-01, TT-02 e TT-03) são do tipo PT100, marca Iope, cuja faixa de utilização é de -40 a 750 °C, conexão com rosca com DN ¼" (6,35 mm) BSP. Os dois transdutores de pressão, indicados na Figura 10 como PT-01 e PT-02, são da marca Warme e modelo WTP 4010, cuja pressão medida pode variar de 0 a 5 bar. Eles possuem rosca com DN ¼" (6,35 mm) BSP e conexão com a tubulação através de mangueira DN ¼" (6,35 mm). Esses medidores são do tipo sensor piezo-resistivo, trabalham com tensão de alimentação de 10 a 30 Vcc, sinal de transmissão de 4 a 20 mA, com incerteza de 0,0057 mA. O sistema é controlado por um computador por meio de um supervisor desenvolvido para a plataforma LabVIEW de instrumentos virtuais. Os sinais de pressão e vazão são adquiridos por uma placa de aquisição de dados National Instruments da NI-6008 e armazenados em um banco de dados. Os sinais de temperatura, que podem ser medidos na tubulação e também dentro do vaso de pressão, são adquiridos por um módulo de entrada analógica para termopar, da National Instruments NI-9211. Esses sinais são também armazenados no banco de dados.

2.1.2 Tubulação

Os tubos e conexões da bancada são de aço galvanizado, cujos diâmetros nominais são de 1.1/2" ($D_i = 40,9$ mm) entre o tanque de armazenamento e o vaso de pressão, DN 1" ($D_i =$

26,6 mm) na sucção da bomba, DN 1" ($D_i = 26,6$ mm) na descarga da bomba (região vertical) e DN ½" ($D_i = 16,5$ mm) em todo o trecho reto mostrado na parte superior da Figura 10, onde são feitas as medições de vazão e pressão. Esse trecho reto tem ao todo 10 metros de comprimento, sendo 2,780 m à montante do medidor de vazão, mais 3,154 m entre o medidor de vazão e o primeiro transdutor de pressão (PT-01), 1,000 m entre os transdutores de pressão PT-01 e PT-02, 2,909 m entre o transdutor PT-02 e o ponto "B" indicado na Figura 10. Nesse ponto, são montadas as geometrias de contração abrupta 2x1 e 1,5x1 ou trecho reto complementar, que são utilizadas nos experimentos de redução de arrasto. O diâmetro interno do tubo principal da bancada é 16,5 mm. Em geral, para o fluido newtoniano, o comprimento de entrada necessário para se ter escoamento completamente desenvolvido (x_{cd}) pode alcançar até 80 vezes o diâmetro interno (FOX; McDONALD, 1998), o que corresponde a $x_{cd} = 1320$ mm, mas Draad *et al.* (1998) mostram que a região de desenvolvimento é estendida para soluções poliméricas quando o número de Weissenberg (We) excede a unidade. Esses autores não elaboram um método para quantificar o aumento do comprimento de entrada para soluções poliméricas. Vale ressaltar que o trecho reto antes do primeiro transdutor de pressão é de 6074 mm, muito superior ao valor requerido para fluido newtoniano com número de Reynolds $Re = 100.000$, maior valor utilizado na bancada. Para esse valor de Reynolds o comprimento de entrada hidrodinâmica é $x_{cd} = 398,8$ mm, dado pela relação $x_{cd} = 1,359Re^{1/4}D$ (ZHI-QING, 1982). Nessa equação, D é o diâmetro interno do tubo. Como o medidor de vazão não interfere no escoamento, o comprimento de entrada até o trecho de medição de pressão pode ser contado desde o ponto "A" (Figura 10), representado pela redução de 1"x1/2" (26,6mm x 16,5mm) até o PT-01, que é de 6074 mm. O trecho reto entre o PT-02 e a geometria de teste é de 3021 mm. O trecho de medição de pressão é composto de um tubo de aço inoxidável com 1400 mm de comprimento e 16,5 mm de diâmetro interno. Esse tubo é brunido internamente, para garantir que a hipótese de tubo liso possa ser aplicada no cálculo do fator de atrito. Essa hipótese é confirmada quando se faz a validação da bancada, descrita na Seção 3.1.

No final da tubulação, ponto "B", são inseridas as contrações para avaliação da degradação polimérica localizada. O fator de atrito de Darcy, f , é calculado no trecho de 1,0 metro entre dois transdutores de pressão (ver Figura 10), de acordo a Equação (2.1),

$$f = \frac{\Delta P(2D)}{\rho V^2 L} \quad . \quad (2.1)$$

Onde $\Delta P = P_1 - P_2$ é a queda de pressão. P_1 e P_2 são, respectivamente, as pressões a montante e a jusante do trecho de medição, ρ é a massa específica da solução; V é a velocidade média, calculada a partir da medição da vazão; L e D são, respectivamente, o comprimento e o diâmetro interno do tubo. Para validação da bancada, faz-se uma comparação do fator de atrito medido experimentalmente, usando a Equação (2.1), com o fator de atrito teórico, calculado através da correlação de Blasius,

$$f = \frac{0,3164}{Re^{1/4}} \quad (2.2)$$

Testes com água (solvente) são feitos para a faixa de Reynolds de 30.000 a 100.000. A diferença entre o fator de atrito experimental, usando a Equação (2.1) e o fator de atrito obtido pela Lei de Blasius (Equação (2.2)) é, no máximo, da ordem de 5% (ver Capítulo 3, Seção 3.1).

Através de um flange existente no ponto “B” (Figura 10) são conectadas as contrações ou um tubo reto complementar. São realizados vários testes com cada uma das contrações. Os testes são realizados com número de Reynolds fixo com o objetivo principal de comparar, passo a passo, a perda de eficiência por degradação causada pelas contrações com o caso de trecho reto. Todos os experimentos são feitos com temperatura aproximada de 25 °C.

2.1.3 Contrações

Duas contrações abruptas são utilizadas para avaliar a degradação polimérica. As dimensões principais dessas geometrias estão mostradas na Tabela 2. É importante notar que as contrações abruptas foram escolhidas, e não as contrações cônicas, porque geram taxas de extensão muito intensas e são mais propícias para o estudo da degradação mecânica, apesar de apresentarem menor interesse comercial, são melhores para avaliar os fundamentos da cisão mecânica. As duas contrações têm relação de diâmetro interno aproximadamente de 2x1 e de 1,5x1. Cada peça tem 700 mm a montante e 300 mm à jusante da contração. O trecho de 700 mm é suficiente para que o escoamento esteja completamente desenvolvido na contração. As peças são feitas com tubos de aço inoxidável, escolhidos a partir de diâmetros e espessuras comerciais, sem necessidade de usinagem interna para alcançar o diâmetro interno final. O diâmetro externo do tubo reto e dos trechos à montante das contrações é de 21,3 mm (tubo com diâmetro nominal, DN = ½”). O diâmetro interno do tubo reto é de 16,5 mm. Os

diâmetros internos das contrações são mostrados na Tabela 2. Cada uma dessas geometrias é montada na extremidade da saída da tubulação, ponto “B”, mostrado na Figura 10, através de um par de flanges. Uma tubulação de PVC com uma curva de 90° é montada à jusante da geometria para direcionar o fluido para o tanque de armazenamento.

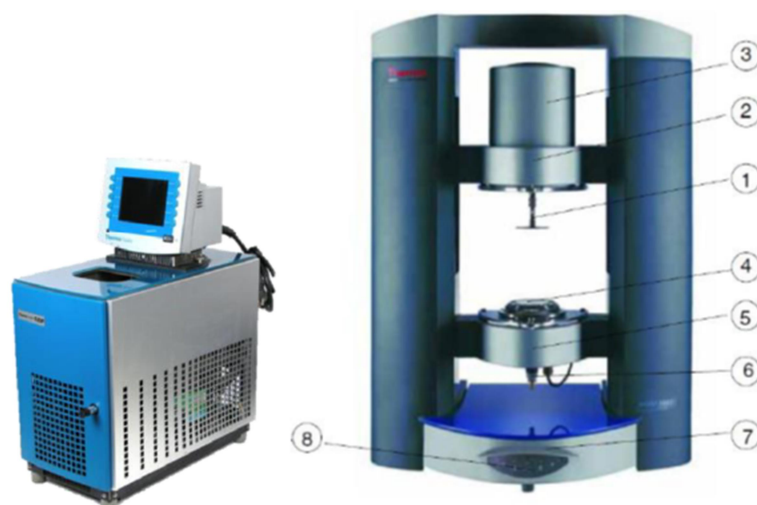
Tabela 2 – Dimensões internos (D_i) principais das geometrias testadas na bancada de redução de arrasto.

Geometria	D_i montante (mm)	D_i jusante (mm)	Relação de diâmetros
Contração 1,5x1	15,70	10,70	1,47
Contração 2x1	15,70	7,85	2,00

2.2 Descrição dos equipamentos para testes auxiliares

Para medição de viscosidade e caracterização reológica das soluções poliméricas utiliza-se um reômetro comercial, o mesmo usado por Pereira e Soares (2012) e Andrade *et al.* (2015), modelo Haake Mars II, fabricado pela empresa *Thermo Scientific*. O equipamento é ilustrado na Figura 11, onde são descritos seus principais componentes.

Figura 11 - Reômetro utilizado na caracterização reológica das soluções poliméricas, juntamente com o banho termostático de controle de temperatura. (1) geometria de teste; (2) estrutura para fixação das geometrias de teste; (3) cabeça do reômetro; (4) placa ou copo para acomodação de amostra; (5) estrutura para fixação da placa ou do copo; (6) conector para termopar; (7) painel de controle; (8) “pés” para nivelamento.



Os experimentos são realizados com controle de temperatura, que é feito por um banho termostático tipo *Thermo Haake Phoenix II*, modelo P1-C50P, também fornecido pela empresa *Thermo Scientific*. A cabeça do reômetro utiliza ar comprimido para suspensão do eixo do rotor, no lugar de mancais de rolamentos, para evitar atrito e fazer a medição precisa do torque. Esse ar é fornecido por um compressor tipo odontológico isento de óleo, da marca Schulz, modelo MSV 12. Após o compressor, o ar passa por um sistema de filtragem e secagem por adsorção da Bel Air. Todo o controle do reômetro é feito através de um computador, utilizando um software fornecido pelo fabricante do equipamento. Para a preparação das soluções de polímeros utiliza-se uma balança semi-analítica com precisão de 0,001 grama, da marca Bel Engineering, modelo S 103 Classe II. Para medição da massa de água utiliza-se uma balança da marca MI Equipamentos, modelo WT 1000, com precisão de 10 g e carga máxima de 50 kg. A geometria utilizada para a medição da viscosidade no reômetro é uma *double-gap* (Figura 12), que é uma geometria rotativa formada por cilindros concêntricos com folga dupla, a mesma utilizada por Pereira e Soares (2012). O cilindro externo, denominado copo, permanece fixo, enquanto o cilindro interno, denominado rotor, gira em torno do seu eixo de simetria. Devido à sua maior área de contato, essa geometria possibilita a medição precisa da viscosidade de fluidos poucos viscosos como aqueles utilizados nesse trabalho (viscosidade da ordem de 10^{-3} Pa.s). Os raios dessa geometria são: $R_1 = 17,75$ mm, $R_2 = 18,00$ mm, $R_3 = 21,40$ mm, $R_4 = 21,7$ mm; a altura do rotor é $L = 55,00$ mm, e a distância do rotor ao fundo do copo é $a = 5,10$ mm. O volume total da amostra utilizada em cada teste de viscosidade é de 6,3 ml. O copo é feito de aço inoxidável, enquanto o rotor é feito de titânio. A taxa de cisalhamento média, $\dot{\gamma}$, é uma função da velocidade angular do rotor, ω , e do fator geométrico, K , da geometria *double gap* ($K = 2R_4^2/(R_4^2 - R_3^2) = 2R_2^2/(R_2^2 - R_1^2)$), conforme Equação 2.3,

$$\dot{\gamma} = K\omega \quad . \quad (2.3)$$

A tensão de cisalhamento, τ , é determinada em função do torque, T , conforme a Equação (2.4),

$$\tau = \frac{T(1 + \xi^2)}{4\pi L(\xi^2 R_3^2 + R_2^2)} \quad . \quad (2.4)$$

Onde $\xi = R_4/R_3 = R_2/R_1$ indica a razão entre os raios da geometria. Após determinar a tensão de cisalhamento, τ , e taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, a viscosidade cisalhante pode ser calculada conforme Equação (2.5),

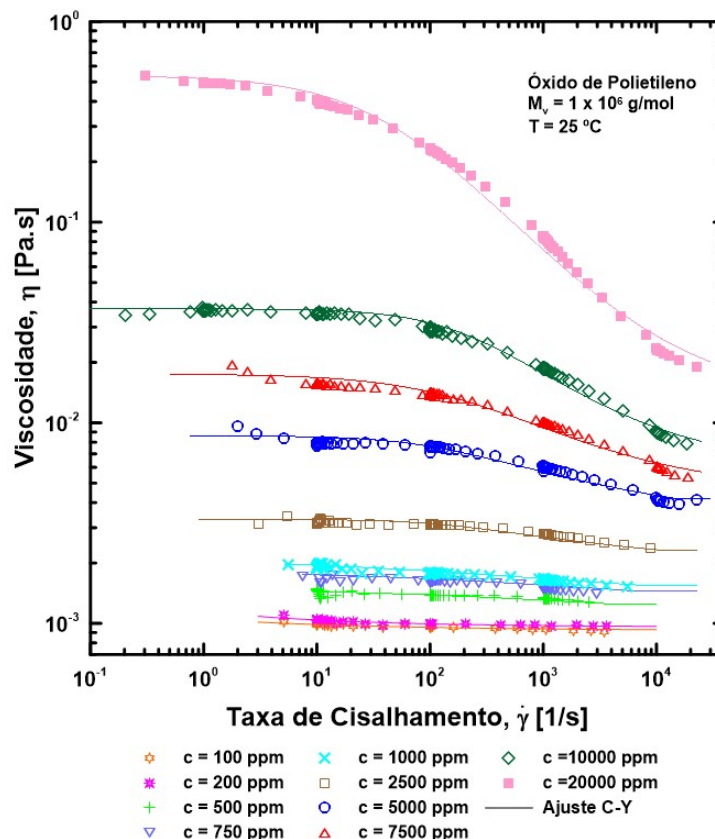
Para cada teste são preparados 100 litros de solução de polímero diluídos em água filtrada oriunda da rede pública de abastecimento. A solução é armazenada em dois recipientes de plástico com capacidade de 50 litros cada. Após medir a quantidade de água filtrada em cada recipiente, pulveriza-se cuidadosamente o polímero na superfície da água. Aguarda-se 48 horas para os polímeros com massa molecular $M_v = 1 \times 10^6$ e 2×10^6 , e 72 horas para os polímeros com $M_v = 5 \times 10^6$ e 8×10^6 g/mol para sua completa diluição, por difusão natural, ou seja, não é usado agitador para não degradar o polímero, conforme sugerido por Pereira e Soares (2012). A solução é armazenada em uma sala com ar condicionado com temperatura mantida em 23°C.

2.3.2 Medição da viscosidade cisalhante

Para caracterizar bem os polímeros utilizados nos testes de redução de arrasto são adotados alguns procedimentos descritos nesta e na próxima subseção. É interessante conhecer se as soluções utilizadas nos experimentos de DR são diluídas, semidiluídas ou concentradas. Se for diluída, pode-se ainda determinar se a solução está próxima da concentração crítica de *overlap*, c^* . A concentração de *overlap*, c^* , é o valor crítico abaixo do qual a solução é classificada como diluída e acima dele é concentrada. Esse assunto será tratado com mais detalhe posteriormente. Para definir o valor de c^* de cada massa molecular de PEO é necessário conhecer a viscosidade, η , em função da concentração, c . A princípio são apresentados os gráficos da viscosidade, η , em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, (*flow curves*) para uma grande faixa de concentrações, das quatro massas moleculares de PEO (Figuras 13 a 16). Com esses gráficos é possível determinar os valores da viscosidade à taxa de cisalhamento tendendo a zero (η_0) e da viscosidade à taxa de cisalhamento tendendo a infinito (η_∞) para cada concentração. Posteriormente os valores de η_0 e η_∞ são utilizados para determinar a concentração de *overlap*.

Os testes de viscosidade são feitos no reômetro com a geometria de cilindros concêntricos de dupla folga (*double-gap*, DG41-Ti). Como mencionado anteriormente, essa geometria é mais adequada para a medição de fluidos com baixas viscosidades, incluindo a região de pequenas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). A maior área de contato da superfície dos cilindros com o fluido na geometria *double-gap* resulta em maiores tensões de cisalhamento e consequentemente, medições mais precisas de η em valores baixos de $\dot{\gamma}$. É importante notar

Figura 13 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 100 a 20.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.



que o menor valor de torque no reômetro obtido na medição da viscosidade foi de $1,75 \times 10^{-6}$ N.m, isso é 35 vezes superior ao torque mínimo permitido no equipamento, que é de 5×10^{-8} N.m. Os gráficos das Figuras 13 a 16 mostram as curvas de viscosidade para $\dot{\gamma}$ variando de 1 a 4.000 s^{-1} (ou 10.000 s^{-1} , para as concentrações mais altas). Valores superiores de $\dot{\gamma}$ não são mostrados nos gráficos de medição de viscosidade porque acima desse ponto as rotações impostas no rotor (e consequentemente números de Reynolds mais elevados) conduzem às instabilidades de Taylor (PEREIRA; SOARES, 2012).

Os testes de viscosidade são feitos durante 30 minutos, com aquisição de 3600 pontos. A velocidade do rotor do reômetro aumenta de forma logarítmica, resultando em uma aceleração muito baixa na região de baixas taxas de cisalhamento (próximo de $\dot{\gamma} = 1,0 \text{ s}^{-1}$) e uma aceleração maior próximo de $\dot{\gamma} = 4000 \text{ s}^{-1}$. O tempo de 30 minutos é escolhido porque, para teste com tempo menor, percebe-se uma influência da aceleração do rotor na medição de viscosidade, causando erros de medição, principalmente em baixas taxas de cisalhamento.

Figura 14 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 100 a 10.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.

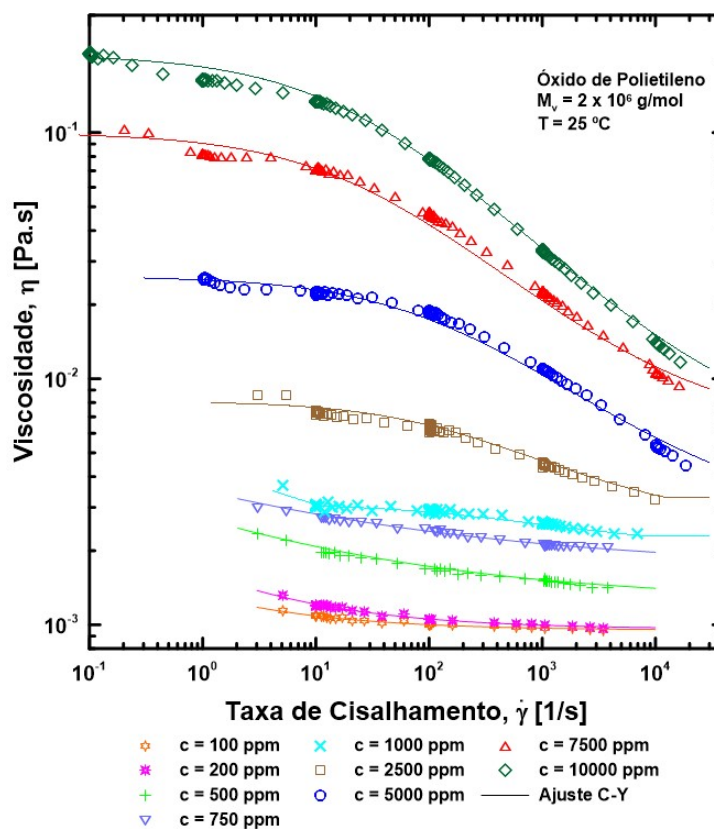


Figura 15 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 25 a 10.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.

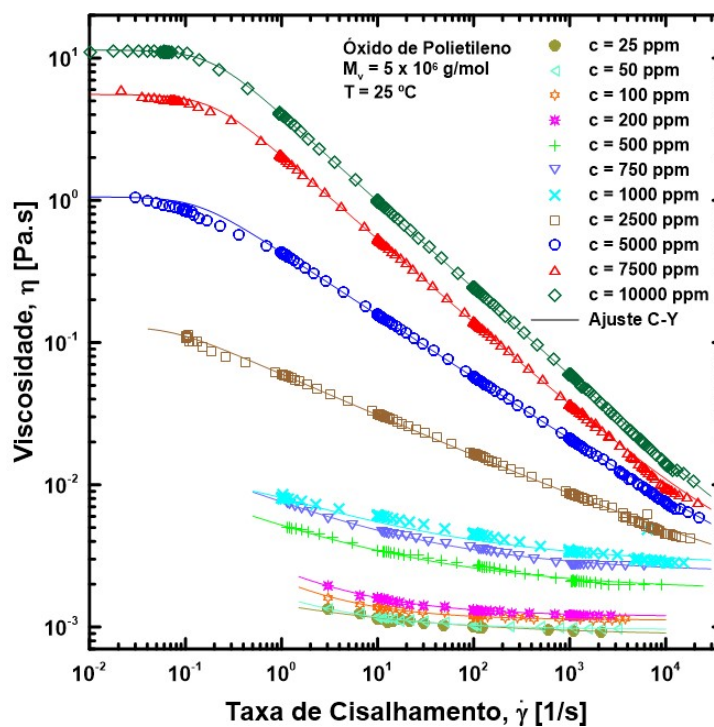
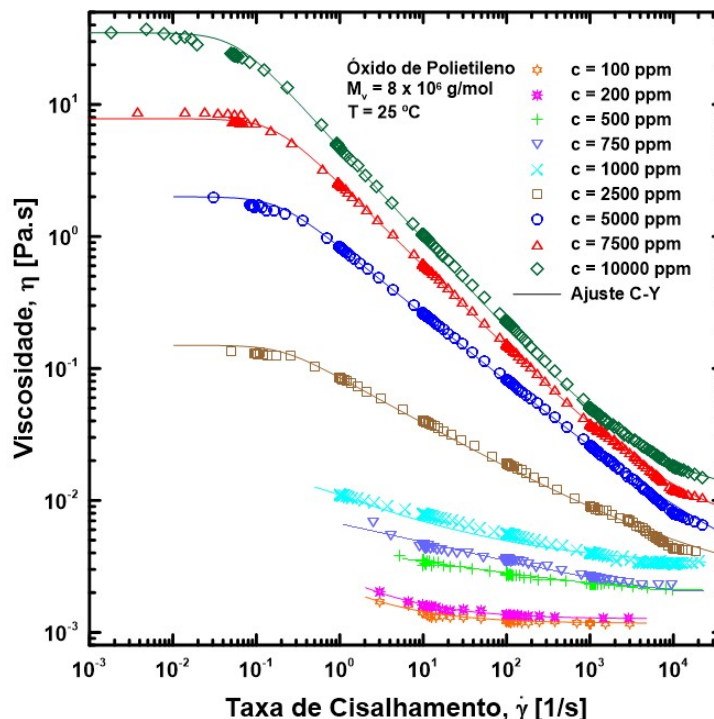


Figura 16 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para soluções de PEO com massa molecular $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol. Concentrações variando de 100 a 10.000 ppm. Testes realizados a 25 °C.



A Figura 13 mostra a viscosidade cisalhante, η , em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, para soluções de PEO com $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol, para uma grande faixa de concentrações, variando de 100 ppm a 20.000 ppm. A taxa de cisalhamento varia de 10^{-1} 1/s até 3×10^4 1/s. Nem todas as soluções mostradas nessa figura são usadas nos testes de redução de arrasto. Observa-se que as soluções mais concentradas têm comportamento de fluido não-newtoniano afinante (*shear-thinning*), enquanto que, para as concentrações abaixo de 1000 ppm a viscosidade quase não varia com a taxa de cisalhamento. Conforme esperado, quanto mais concentrada a solução, maior é a variação da viscosidade com $\dot{\gamma}$. Para soluções com $c \leq 1000$ ppm, as medições da viscosidade tornam-se muito imprecisas quando $\dot{\gamma}$ é menor que 10 1/s, pois nesses casos de baixa viscosidade, o torque no rotor do reômetro é muito pequeno quando $\dot{\gamma}$ é pequeno, chegando próximo ao limite inferior do equipamento. As linhas cheias no gráfico são ajustes feitos com o modelo de Carreau-Yasuda (YASUDA *et al.*, 1981), que se ajusta muito bem para as soluções mais concentradas. Os parâmetros de ajuste são mostrados na Tabela 3. A viscosidade da solução com $c = 20.000$ ppm (quadrados rosas no gráfico) varia de 0,55 Pa.s (para $\dot{\gamma} = 0,3$ 1/s) até 0,02 Pa.s (para $\dot{\gamma} = 3 \times 10^4$ 1/s). Por outro lado, a solução com $c = 100$ ppm, além de ter o comportamento de fluido newtoniano, tem a viscosidade praticamente igual à da água, próximo de 1 mPa.s.

A Figura 14 mostra a viscosidade cisalhante, η , em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, para soluções de PEO com $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, para uma faixa de concentração de 100 a 10.000 ppm. Como esperado, a viscosidade aumenta com a concentração e diminui com a taxa de cisalhamento. Comparando as Figuras 13 e 16, observa-se que as viscosidades das soluções de PEO com $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol são maiores que as viscosidades das soluções de PEO com $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol, para uma mesma concentração e mesma taxa de cisalhamento, ou seja, como esperado, a viscosidade é uma função crescente com M_v . Como no caso anterior, ao reduzir a concentração a solução aproxima-se cada vez mais do comportamento de um fluido newtoniano. Porém, mesmo para a solução menos concentrada, $c = 100$ ppm (símbolo gema laranja), ainda se percebe uma pequena variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento.

Como todos os testes de redução de arrasto são feitos em regime turbulento, a viscosidade assintótica, η_∞ , é utilizada para o cálculo do número de Reynolds (SANDOVAL; SOARES, 2016; PEREIRA; SOARES, 2012; ANDRADE *et al.* 2014). As linhas cheias mostradas nas Figura 13 a 16 são funções de interpolação conforme o modelo de Carreau-Yasuda, dado pela Equação (2.6)

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a} \quad (2.6)$$

Onde η_0 é a viscosidade à taxa de cisalhamento zero, η_∞ é a viscosidade à taxa de cisalhamento infinita, $\lambda = 1/\dot{\gamma}_0$, em que $\dot{\gamma}_0$ é a taxa de cisalhamento onde começa a região *power-law* e n é o índice de potência da região *power-law*. O parâmetro a descreve a transição da região de taxa de cisalhamento próxima de zero até a região *power-law*. Esse parâmetro não faz parte da equação original proposta por Carreau, foi acrescentado mais tarde por Yasuda *et al.* (1981). Os parâmetros para interpolação de cada curva são mostrados na Tabela 3. Devido à dificuldade de se medir a viscosidade na condição simultânea de baixa taxa de cisalhamento e baixa tensão de cisalhamento, os valores de η_0 não são bem avaliados para as soluções com baixas concentrações.

Tabela 3 – Parâmetros da Equação de Carreau-Yasuda para viscosidades das soluções de PEO. Os testes foram feitos a 25 °C.

M_v [g/mol]	c [ppm]	η_0 [Pa.s]	η_∞ [Pa.s]	λ_{cy} [s]	n	a
1,0X10 ⁶	100	0,00093	0,00093	-	-	-
1,0X10 ⁶	200	0,00097	0,00097	-	-	-
1,0X10 ⁶	500	0,00150	0,00130	0,01	0,91	0,5
1,0X10 ⁶	750	0,00180	0,00160	0,01	0,90	0,5
1,0X10 ⁶	1000	0,00210	0,00180	0,06	0,89	0,5
1,0X10 ⁶	2500	0,00330	0,00240	0,01	0,76	1,2
1,0X10 ⁶	5000	0,00860	0,00400	0,01	0,69	1,1
1,0X10 ⁶	7500	0,01750	0,00570	0,01	0,49	0,8
1,0X10 ⁶	10000	0,03700	0,00820	0,01	0,44	1,1
1,0X10 ⁶	20000	0,52000	0,01890	0,03	0,34	0,8
1,0X10 ⁶	30000	2,80000	0,03200	0,18	0,33	0,9
1,0X10 ⁶	40000	9,30000	0,05180	0,25	0,31	1,1
2,0X10 ⁶	100	0,00130	0,00097	0,80	0,90	2,0
2,0X10 ⁶	200	0,00150	0,00100	0,90	0,85	2,0
2,0X10 ⁶	500	0,00170	0,00140	0,01	0,79	0,7
2,0X10 ⁶	750	0,00220	0,00170	0,01	0,75	0,8
2,0X10 ⁶	1000	0,00300	0,00200	0,01	0,73	0,7
2,0X10 ⁶	2500	0,00710	0,00310	0,01	0,59	0,7
2,0X10 ⁶	5000	0,02910	0,00480	0,01	0,56	0,6
2,0X10 ⁶	7500	0,10000	0,00750	0,04	0,52	0,6
2,0X10 ⁶	10000	0,21000	0,01010	0,05	0,33	2,0
5,0X10 ⁶	25	0,00240	0,00094	0,80	0,90	2,0
5,0X10 ⁶	50	0,00310	0,00097	1,00	0,83	2,0
5,0X10 ⁶	100	0,00350	0,00113	1,10	0,79	2,0
5,0X10 ⁶	200	0,00370	0,00120	1,30	0,77	2,0
5,0X10 ⁶	500	0,00400	0,00190	0,80	0,75	0,2
5,0X10 ⁶	750	0,00600	0,00220	2,00	0,69	0,2
5,0X10 ⁶	1000	0,00830	0,00250	2,50	0,67	0,2
5,0X10 ⁶	2500	0,11690	0,00400	3,70	0,59	0,3
5,0X10 ⁶	5000	1,23000	0,00690	4,00	0,42	0,3
5,0X10 ⁶	7500	5,50000	0,00860	5,00	0,40	2,0
5,0X10 ⁶	10000	14,0000	0,01170	5,00	0,33	2,0
8,0X10 ⁶	100	0,00390	0,00117	1,80	0,77	2,0
8,0X10 ⁶	200	0,00420	0,00129	2,00	0,75	2,0
8,0X10 ⁶	500	0,00480	0,00210	0,80	0,73	0,2
8,0X10 ⁶	750	0,00670	0,00240	2,00	0,71	0,2
8,0X10 ⁶	1000	0,01070	0,00270	1,00	0,70	0,5
8,0X10 ⁶	2500	0,19250	0,00480	2,50	0,58	1,1
8,0X10 ⁶	5000	2,26000	0,00800	4,00	0,42	1,2
8,0X10 ⁶	7500	9,29000	0,01140	8,00	0,38	2,0
8,0X10 ⁶	10000	33,0000	0,01500	20,00	0,35	2,0

Conforme mostrado na Tabela 3, as viscosidades assintóticas, η_{∞} , das soluções de PEO, nas concentrações utilizadas nos testes de redução de arrasto ($c = 25, 50, 100$ e 200 ppm), sofrem pouca alteração quando comparadas com a viscosidade da água pura. O maior valor usado nos testes de DR, $\eta_{\infty} = 1,30$ mPa.s, referente ao PEO com $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol e concentração de 200 ppm, corresponde a aproximadamente $1,4$ vezes a viscosidade da água. A massa específica permanece a mesma do solvente puro, igual $997,0$ kg/m³, a 25 °C.

2.3.3 Viscosidade intrínseca e cálculo da massa molecular

Além da viscosidade cisalhante η e da concentração de *overlap* c^* , outro parâmetro utilizado para caracterizar os polímeros é viscosidade intrínseca $[\eta]$. A viscosidade intrínseca é utilizada para obter a massa molecular da solução virgem e da solução degradada. Conforme relatado por Kulicke e Clasen (2004), denomina-se viscosidade específica (η_{esp}) a grandeza dada pela relação

$$\eta_{esp} = \frac{\eta_p - \eta_s}{\eta_s} . \quad (2.7)$$

Onde η_p é a viscosidade da solução polimérica e η_s é a viscosidade do solvente. A viscosidade reduzida η_{red} é definida como a razão entre a viscosidade específica η_{esp} e a concentração c da solução polimérica,

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} = \frac{\eta_p - \eta_s}{\eta_s c} . \quad (2.8)$$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução polimérica é obtida quando a viscosidade reduzida (η_{red}) é extrapolada em $c \rightarrow 0$,

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0, \dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta_{red} , \quad (2.9)$$

ou seja, após traçar um gráfico da viscosidade reduzida versus concentração, obtém-se a viscosidade intrínseca através de uma curva de ajuste dos pontos, extrapolada em $c = 0$. Vale notar que a concentração não pode ser realmente zero (solvente puro), o que levaria a viscosidade reduzida a um valor infinito (ver Equação (2.8)). A relação entre a viscosidade intrínseca e a massa molecular, M_v , é dada pela equação de Mark-Houwink, (ROBINSON *et al.*, 1982; KULICKE; CLASEN, 2004),

$$[\eta] = K M_v^a , \quad (2.10)$$

onde K e o expoente a são obtidos através de outras técnicas de medição de massa molecular. O expoente a é uma medida para a qualidade do solvente e, portanto, para a estrutura do polímero dissolvido na solução. Esses dois parâmetros dependem de várias variáveis: polímero, solvente, temperatura e faixa de massa molecular. Portanto, um par de valores de K e a é válido somente para uma combinação específica polímero-solvente a uma temperatura fixa. Há na literatura uma grande quantidade de trabalhos fornecendo os valores de K e a para muitas combinações polímero-solvente. Kulicke e Clasen (2004) listam dezenas de trabalhos desse tipo. Como exemplo, pode-se citar dados para o PEO dissolvido em acetona a 25 °C ($K = 32,0 \times 10^{-3}$ ml/g e $a = 0,67$), em benzeno a 25 °C ($K = 39,7 \times 10^{-3}$ ml/g e $a = 0,686$) e em água a 35 °C ($K = 6,4 \times 10^{-3}$ ml/g e $a = 0,82$). Nota-se que os valores dos parâmetros K e a variam tanto com o solvente quanto com a temperatura.

Kawaguchi *et al.* (1997), utilizando técnicas de espalhamento de luz para medição da massa molecular, encontram as constantes da equação de Mark-Houwling para soluções de PEO em água, na temperatura de 25°C, que são $K = 4,33 \times 10^{-4}$ dl/g e $a = 0,67$. Seus valores são válidos para $M_v > 6.000$ g/mol. Também para 25 °C e PEO em soluções aquosas, Bailey e Koleske (1976) encontram $K = 1,192 \times 10^{-4}$ dl/g e $a = 0,76$. Esses mesmos autores determinam os valores de $K = 1,25 \times 10^{-4}$ dl/g e $a = 0,78$, para PEO em água na temperatura de 30 °C. Os valores dos parâmetros K e a devem ser usados exclusivamente para a temperatura determinada, uma pequena alteração na temperatura (de 5°C) pode conduzir a um erro de 42%. A Tabela 4 mostra alguns valores das constantes K e a para o PEO dissolvido em água.

A determinação da viscosidade intrínseca é baseada em um estado idealizado de solução em que as moléculas de polímeros não interagem entre si, conforme ilustrado na Figura 17. Na literatura existem várias equações que fornecem a viscosidade intrínseca em função da viscosidade reduzida, como a Equação (2.11) (KULICKE; CLASEN, 2004)

$$\eta_{red} = [\eta] + B[\eta]^2 c \quad . \quad (2.11)$$

Tabela 4 – Constantes K e a para a relação da viscosidade intrínseca e massa molecular, $[\eta]$ - M_v , dadas para a PEO dissolvido em água.

K [dl/g]	a	T [°C]	Faixa de M_v	Referência
$1,192 \times 10^{-4}$	0,76	25	Não informado	Bailey e Koleske (1976)
$4,33 \times 10^{-4}$	0,67	25	$>6 \times 10^3$	Kawaguchi <i>et al.</i> (1997)
$1,25 \times 10^{-4}$	0,78	30	Não informado	Bailey e Koleske (1976)

Onde B é um parâmetro experimental. Segundo Elliot (1970), a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtida medindo-se a viscosidade específica η_{esp} de uma série de soluções de diferentes concentrações. Dessos dados, a viscosidade reduzida η_{red} é obtida com a Equação (2.8). Após conhecer η_{red} a viscosidade intrínseca $[\eta]$ pode ser obtida pela Equação (2.11), desde que se conheça o parâmetro experimental B , ou por um procedimento que esteja de acordo com a Equação (2.9), fazendo $c \rightarrow 0$.

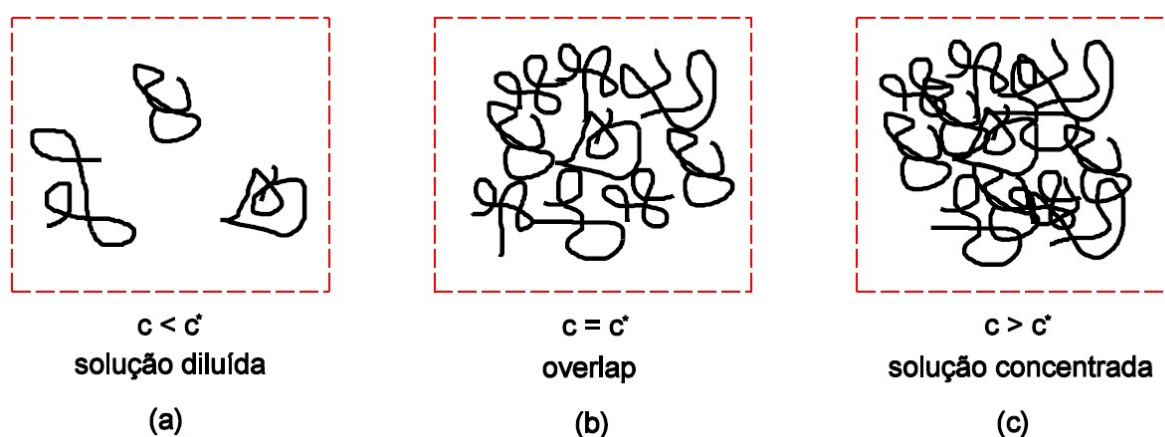
No presente trabalho obtém-se a viscosidade intrínseca através de medições da viscosidade em um viscosímetro capilar Cannon-Fenske, nº 75, tipo 520 01, com a constante $k = 0,007416 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-2}$. Para garantir o controle de temperatura é utilizado um banho termostático da marca Thermo Scientific, modelo DC3, e medidor de temperatura da marca Fluke e modelo 289. Em cada medição o banho é mantido a 25 °C, aguardando-se 10 minutos para atingir o equilíbrio térmico da amostra de fluido com o banho termostático.

Para cada teste de redução de arrasto na bancada, são retiradas três amostras de fluido para a determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$. Uma amostra antes do primeiro passe, identificada como $N_p = 0$ (número de passe), uma amostra após o 5º passe, identificada como $N_p = 5$ e outra após o último passe, $N_p \approx \infty$. Essas amostras são diluídas usando água filtrada, da seguinte forma: quando o teste na bancada é feito com solução de 200 ppm, faz-se a diluição para outras cinco concentrações menores, que são 180, 160, 140, 120 e 100 ppm, totalizando 6 amostras para cada número de passe, o que resulta em 18 amostras para os três passes. Quando o teste na bancada é feito com 100 ppm, faz-se a diluição para as concentrações de 90, 80, 70, 60 e 50 ppm para cada número de passe, totalizando também 18 amostras. Após a diluição para as concentrações menores, aguarda-se 4 horas para a medição da viscosidade. A partir da viscosidade das 18 amostras de fluido, é calculada a viscosidade reduzida, η_{red} , utilizando a Equação (2.8). A concentração da solução polimérica é utilizada em ppm no presente trabalho, porém, no cálculo da viscosidade intrínseca a concentração é dada em g/dl. Dessa forma a viscosidade reduzida, η_{red} , e a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, são dadas em dl/g, unidades coerentes com as constantes fornecidas na literatura para utilização da equação de Mark-Houwink. Nossos experimentos são feitos a 25 °C. Utilizando as constantes dadas por Kawaguchi *et al.* (1997), conforme mostrado na Tabela 4, para essa temperatura, os valores da massa molecular, M_v , podem ser calculados através da Equação (2.10).

2.3.4 Determinação da concentração de *overlap*

Conforme descrito na subseção 2.3.2, a concentração de *overlap*, c^* , indica se uma solução polimérica é diluída ou concentrada. Nesta subseção apresentam-se os gráficos das viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração para cada massa molecular utilizada nos testes de redução de arrasto. Assim é possível encontrar o valor de c^* para cada M_v .

Figura 17 – Desenho esquemático da concentração crítica de *overlap*, c^* , em uma solução polimérica. Na concentração crítica o volume da solução é completamente preenchido com as cadeias poliméricas. Acima da concentração crítica as cadeias se interpenetram e o comportamento da solução é dominado pelas interações intermoleculares. Abaixo de c^* , na solução diluída, o comportamento da solução é controlado pelas interações polímero-solvente. Fonte: Kulicke e Clasen (2004). Nota: traduzido pelo autor.



Na solução diluída, cada macromolécula de polímero interage somente com o solvente, enquanto que, na solução concentrada, elas interagem umas com as outras, conforme ilustrado na Figura 17. Na concentração crítica de *overlap*, c^* , o volume da solução é preenchido completamente com as cadeias do polímero. Para a concentração $c > c^*$, as cadeias poliméricas interpenetram umas nas outras e o comportamento da solução é dominado pelas interações intermoleculares. Para $c < c^*$ (solução diluída), o comportamento do fluido é controlado pelas interações polímero-solvente. Quando o fluido está em repouso a cadeia toma uma conformação específica e forma uma bobina. A dimensão dessa bobina na solução diluída é que afeta as propriedades viscosas da solução de polímero. Apesar do isolamento regional entre as cadeias, existem interações que entram em vigor durante o processo de escoamento. Essas interações são somente impedidas quando a *solução diluída ideal* é

alcançada. Nesse caso, a concentração de polímero $c \rightarrow 0$ e a molécula de polímero interage somente com o solvente.

Para determinar a concentração de *overlap* são traçados os gráficos das viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, como mostrado nas Figuras 18 a 21. Pode-se observar nessas figuras que há uma relação linear entre a viscosidade e a concentração da solução polimérica. Porém, a função linear que relaciona a viscosidade com a concentração não é contínua em todo o seu domínio e o ponto onde ocorre a descontinuidade da derivada $\partial\eta/\partial c$ é a concentração de *overlap*. Conforme proposto por Soares (2020), a concentração de *overlap* pode ser definida em função de η_0 ou de η_∞ . De acordo com as Figuras 13 a 16, para as soluções mais concentradas ($c \geq 2500$ ppm) η_0 é melhor definido que η_∞ , mas para as soluções menos concentradas ($c \leq 1000$ ppm) η_∞ é melhor definido. Dessa forma é mais conveniente definir a viscosidade de *overlap* em função de η_0 quando $c^* \geq 2500$ ppm, e definir c^* em função de η_∞ quando $c^* < 2500$ ppm (SANTOS *et al.*, 2020).

Para o PEO com $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol (Figura 18), a concentração de *overlap* baseada em η_0 , é $c_{\eta_0}^* = 10.950$ ppm, enquanto que, o valor de c^* baseado em η_∞ é $c_{\eta_\infty}^* = 14.750$ ppm. Assim, pode-se dizer que abaixo desse valor a solução é semi-diluída ou diluída e acima dele é concentrada. Para essa massa molecular é encontrada outra transição, de diluída para semi-diluída, $c_{\eta_0}^* = 3575$ ppm e $c_{\eta_\infty}^* = 3790$ ppm. Para PEO com massas moleculares maiores não se detectou esse regime intermediário, ou seja, a transição de diluída para semi-diluída e de semi-diluída para concentrada. Para o PEO com $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol (Figura 19), os valores encontrados para a concentração de *overlap* são $c_{\eta_0}^* = 2640$ ppm e $c_{\eta_\infty}^* = 4000$ ppm. Para o PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol (Figura 20), são encontrados os valores $c_{\eta_0}^* = 1340$ ppm e $c_{\eta_\infty}^* = 1510$ ppm. Finalmente, para o PEO com $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol (Figura 21), são encontrados os valores $c_{\eta_0}^* = 1190$ ppm e $c_{\eta_\infty}^* = 1500$ ppm.

Figura 18 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de *overlap*, a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol.

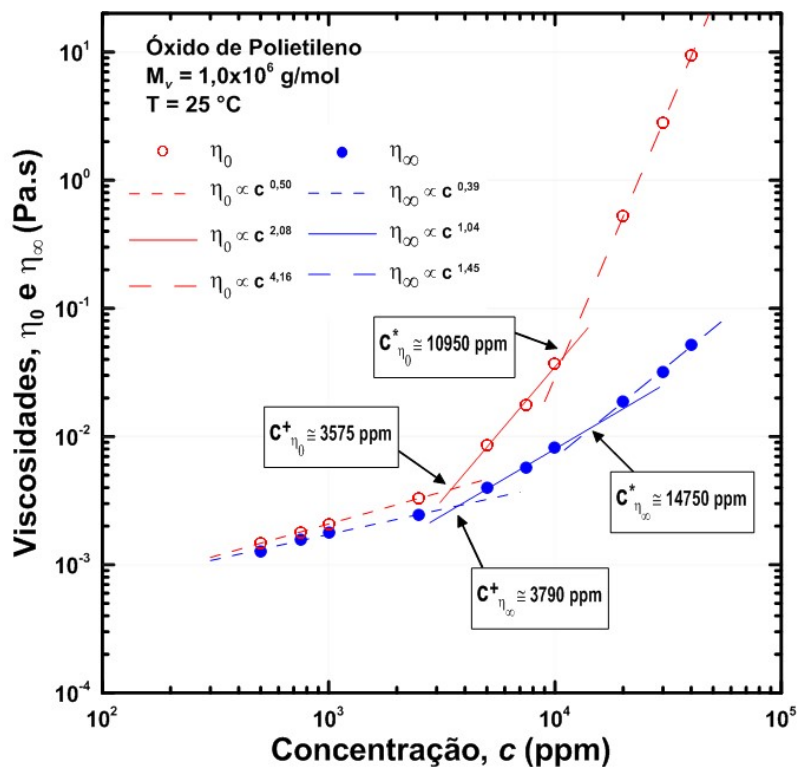


Figura 19 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de *overlap*, a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol.

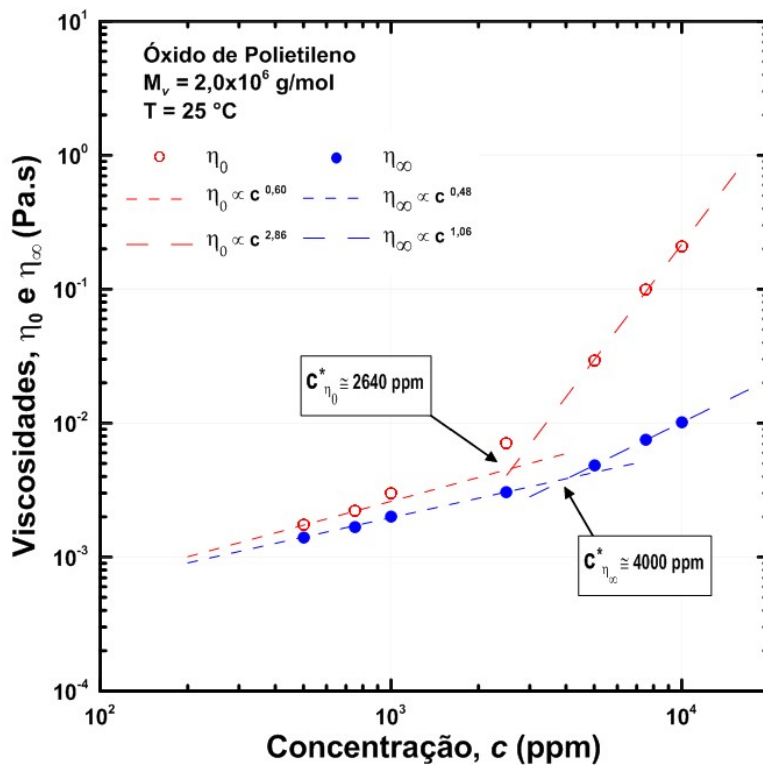


Figura 20 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de *overlap*, a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol.

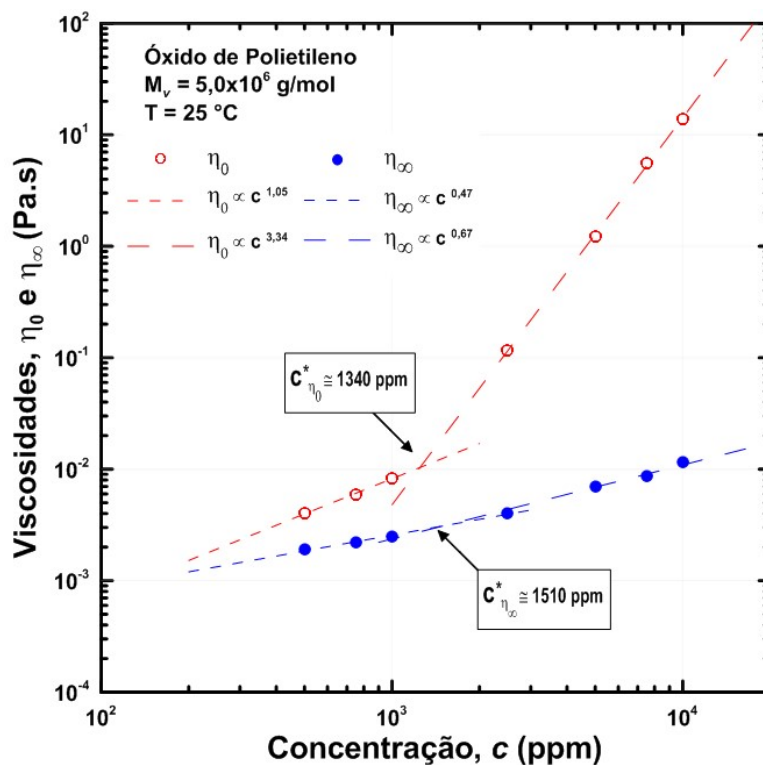
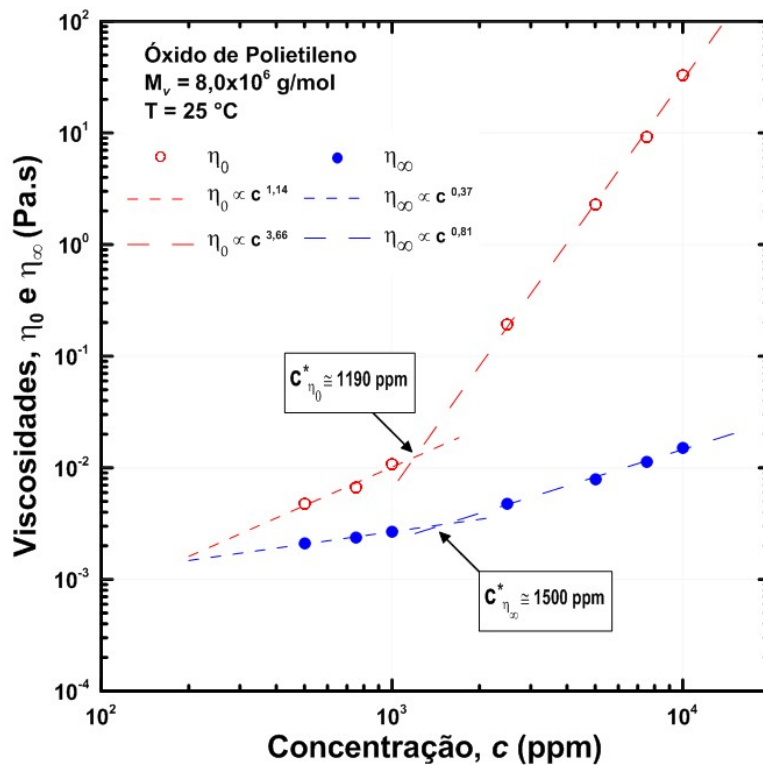


Figura 21 - Viscosidades η_0 e η_∞ em função da concentração, para determinação da concentração de *overlap*, a 25 °C e PEO com massa molecular $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol.



Como pode ser notado, a concentração de *overlap*, c^* , diminui com o aumento da massa molecular. Como descrito anteriormente, a solução é considerada diluída quando as moléculas do polímero não interagem entre si, ou seja, só há interação das cadeias moleculares com o solvente (KULICKE; CLASEN, 2004). Quanto maior as cadeias poliméricas, maior a probabilidade de ocorrência de interação entre elas. Assim, para o PEO com $M_v = 8,0 \times 10^6$ g/mol, a interação entre as macromoléculas de polímero começa a ocorrer para soluções com aproximadamente $c = 1190$ ppm, enquanto que, para o PEO com $M_v = 1,0 \times 10^6$ g/mol essas interações iniciam-se aproximadamente com $c = 3575$ ppm.

A literatura relata que há uma relação linear entre a concentração de *overlap*, c^* , e a viscosidade intrínseca, $[\eta]$. O trabalho pioneiro de Flory (1971) sugere que $c^*[\eta] \approx 1$, mas trabalhos posteriores sugerem valores diferentes para o produto $c^*[\eta]$. Robinson *et al.* (1982) encontra $c^*[\eta] = 4$ para uma solução de goma guar diluída em água deionizada e etanol. Com o objetivo de obter resultados mais precisos para a viscosidade intrínseca e para a concentração de *overlap*, nós não utilizamos nenhuma relação $c^*[\eta] \approx$ constante fornecida pela literatura, mas medimos experimentalmente a viscosidade à taxa de cisalhamento tendendo a zero (η_0) e a viscosidade à taxa de cisalhamento tendendo a infinito (η_∞) para diversas concentrações, como mostrado nas Figuras 13 a 16. Essas medidas foram feitas para as quatro massas moleculares de PEO utilizadas nos experimentos de redução de arrasto. Os valores da concentração de *overlap* são obtidos dos gráficos das Figuras 18 a 21, conforme descrito anteriormente. As viscosidades intrínsecas foram medidas de acordo com o procedimento descrito na Seção 2.3.3. A Tabela 5 apresenta, para as quatro massas moleculares de PEO, os valores da concentração de *overlap*, c^* , da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, do produto $c^*[\eta]$ (para efeito de comparação com a literatura) e da massa molecular, M_v . A massa molecular é obtida utilizando-se a relação $[\eta]-M_v$ ou Equação de Mark-Houwink (também discutida na Seção 2.3.3). Podem-se observar que os valores de M_v medidos estão próximos dos valores informados pelo fornecedor. Para o PEO mais utilizado nos testes de DR, cujo valor fornecido é $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, foi encontrado $M_v = 4,80 \times 10^6$ g/mol, um desvio de 4,0%. Um desvio maior (20%) foi encontrado para o PEO com $M_v = 2,0 \times 10^6$ g/mol, cujo valor medido é de $1,59 \times 10^6$ g/mol.

Na Tabela 5, para cada massa molecular são apresentados dois valores da concentração de *overlap*, um valor baseado em η_0 (identificada como $c_{\eta_0}^*$) e outro baseado em η_∞ (identificada como $c_{\eta_\infty}^*$). Os valores encontrados para o produto $c^*[\eta]$ variam de um

mínimo de 1,63 (para $M_v = 2,0 \times 10^6$ e c^* baseado em η_0) até um máximo de 2,74 (para $M_v = 8,0 \times 10^6$ e c^* baseado em η_∞), o que mostra que nossos dados estão relativamente próximos daqueles relatados na literatura. Na Tabela 5 a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é obtida utilizando a equação de Mark-Houwink ($[\eta] = KM_v^a$), que foi descrita na Subseção 2.3.3. As constantes utilizadas nessa equação são $K = 4,33 \times 10^{-4}$ dl/g e $a = 0,67$ (KAWAGUCHI *et al.*, 1997).

Tabela 5 – Propriedades importantes do PEO: Massa molecular média dada pelo fornecedor (M_v); massa molecular média medida ($M_{v,md}$); viscosidade intrínseca $[\eta]$, concentrações de *overlap* ($c_{\eta_0}^*$ e $c_{\eta_\infty}^*$); produto da concentração de *overlap* pela viscosidade intrínseca ($c_{\eta_0}^*[\eta]$ e $c_{\eta_\infty}^*[\eta]$). Dados à 25 °C.

M_v (g/mol)	$M_{v,md}$ (g/mol)	$[\eta]$ (1/ppm)	$c_{\eta_0}^*$ (ppm)	$c_{\eta_\infty}^*$ (ppm)	$c_{\eta_0}^*[\eta]$	$c_{\eta_\infty}^*[\eta]$
$1,0 \times 10^6$	$1,03 \times 10^6$	0,000462	3575	3790	1,65	1,75
$2,0 \times 10^6$	$1,59 \times 10^6$	0,000619	2640	4000	1,63	2,47
$5,0 \times 10^6$	$4,80 \times 10^6$	0,001297	1340	1510	1,74	1,96
$8,0 \times 10^6$	$8,00 \times 10^6$	0,001826	1190	1500	2,17	2,74

2.4 Descrição dos experimentos de redução de arrasto

Todos os experimentos de redução de arrasto são feitos utilizando-se o compressor para impulsionar o fluido, evitando-se a degradação localizada no rotor da bomba. Antes de cada teste de redução de arrasto, a contração desejada é inserida na bancada, como já descrito anteriormente. Em seguida, é feita a limpeza da bancada. Primeiramente lava-se o tanque de armazenamento com água filtrada e uma pequena quantidade de detergente, usando uma esponja para esfregar as paredes do tanque. Depois um jato de água limpa é lançado nas paredes e um volume de 50 litros de água é utilizado para retirar o detergente. Após esse passo, coloca-se uma quantidade de cerca de 100 litros de água no tanque e faz a água circular pela bancada por cerca de 6 minutos, limpando o vaso de pressão e toda a tubulação. Esse processo de limpeza é feito para retirar restos de polímeros dos testes anteriores, poeira que possa ter entrado no tanque por pequenas aberturas (o tanque é tampado, mas não completamente vedado) e algum óxido de ferro que se forma nos componentes da bancada.

Após a limpeza do sistema, retira-se uma amostra de solução polimérica dos recipientes para fazer a caracterização reológica do fluido com o reômetro. Transfere-se os

100 litros de solução dos dois recipientes para o tanque de armazenamento através de uma mangueira com 12,7 mm de diâmetro interno conectada em uma torneira na parte inferior do recipiente. Esse escoamento é suave para evitar a degradação precoce do polímero. A transferência do fluido do tanque de armazenamento para o vaso de pressão é feita através de drenagem por gravidade pela tubulação de retorno com diâmetro nominal de 1 1/2" ($D_i = 40,9$ mm), abrindo as válvulas esferas V-01 e V-02 (ver Figura 10). Essa tubulação tem uma pequena inclinação e o escoamento é laminar. Quando a solução está totalmente depositada no vaso, ele é pressurizado por meio do compressor de ar, abrindo a válvula V-07, até atingir a pressão de teste referente a cada geometria, da seguinte forma: 210 kPa quando a bancada opera com tubo reto em sua extremidade; 290 kPa para a contração 1,5x1 e 600 kPa para a contração 2x1. Com essas pressões, consegue-se aproximadamente a mesma vazão e, consequentemente o mesmo número de Reynolds, que é dado pela Equação (1.1), visto que as viscosidades de todas as soluções poliméricas utilizadas têm valores bem próximos. Para as três geometrias tem-se aproximadamente $Re = 90.000$ no primeiro passe do teste. Essas pressões são definidas tomando-se como referência a maior vazão que o sistema é capaz de produzir de forma constante, com a contração 2x1, que possui a maior restrição. Apesar do vaso de pressão e o compressor serem capazes de operarem com pressão máxima de 800 kPa, a máxima pressão que o sistema consegue operar continuamente é 600 kPa. Acima desse valor, a vazão de ar fornecida pelo compressor não é capaz de manter a pressão constante no vaso durante toda a passagem do líquido pelo sistema. Uma válvula controladora de pressão instalada entre o compressor e o vaso é utilizada para manter a pressão constante durante todo o passe. Antes de cada experimento de DR, é feito uma aferição dos transdutores de pressão. Esse procedimento consiste em fazer a leitura dos instrumentos com a tubulação vazia e registrar essa condição como variação de pressão zero.

A válvula esfera V-03 é aberta para dar início à saída da solução do vaso de pressão. Durante a passagem do líquido pela tubulação, o computador registra as medições de pressão, vazão e temperatura, que são armazenadas em uma planilha. É feita a aquisição de um ponto por segundo. Como a duração de cada passe (cada passagem do líquido pela tubulação) é de cerca de 1 minuto, são aquiridos aproximadamente 60 pontos de medição de cada variável. Quando o ar começa a entrar na tubulação, percebido através de um ruído, fecha-se a válvula V-03, na saída do vaso, terminando o primeiro passe. Faz-se então a despressurização do vaso de pressão através da válvula V-05, localizada no topo desse equipamento, retirando todo o ar para a atmosfera. Em seguida inicia-se o próximo passe de fluido pela tubulação através da

abertura das válvulas V-01 e V-02, na tubulação com DN 1.1/2" (40,9 mm), que transfere novamente por gravidade a solução polimérica um pouco já degradada do tanque de armazenamento para o vaso de pressão. Cada passe dura cerca de 20 minutos. A maior parte desse tempo é usada para a pressurização e despressurização do vaso de pressão.

Para cada passe de fluido é calculada a vazão média e a queda de pressão média dos cerca de 60 pontos registrados na planilha. Antes do cálculo da média, são eliminados os valores estranhos através do critério de Chauvenet (ANSCOMBE; 1960). Após o 5º e o último passe são retiradas amostras da solução (cerca de 300 ml) para a medição da viscosidade no viscosímetro Cannon Fenske, com o objetivo de relacionar a degradação do polímero com a viscosidade intrínseca $[\eta]$ e com a massa molecular M_v .

Os testes com cada solução são repetidos em vários passes até que a curva do coeficiente de redução de arrasto DR em função do número de passes N_p assintotize para um valor constante, quando então o polímero para de degradar mecanicamente. Isso se dá aproximadamente após 40 passes com o tubo reto, 35 passes com a contração 1,5x1 e 30 passes com a contração 2x1. A redução de arrasto (DR) é obtida através da Equação (1.2).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são separados em quatro partes distintas. A seção 3.1 descreve os testes preliminares a respeito da precisão e da validação da bancada experimental. A seção 3.2 mostra os efeitos da geometria, da concentração e da massa molecular sobre o coeficiente de redução de arrasto, onde avalia-se também a degradação do polímero em função do número de passes. Na Seção 3.3 descreve-se um modelo matemático proposto para relacionar o coeficiente de redução de arrasto em função dos quatro parâmetros avaliados, que são: concentração, massa molecular, número de passes e geometria. Na última seção avalia-se a relação entre a degradação polimérica, a viscosidade intrínseca e a massa molecular.

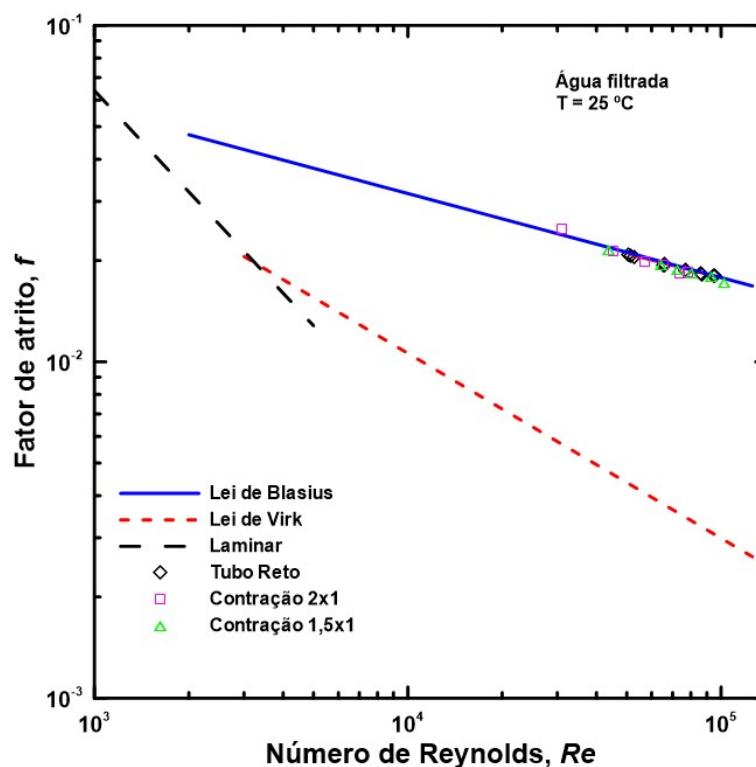
3.1 Resultados preliminares

Antes dos testes de redução de arrasto é realizado um procedimento para validar a bancada experimental. Esse procedimento consiste em escoar água filtrada (solvente usado nas soluções poliméricas) através da tubulação e calcular o fator de atrito de Darcy do experimento, através da equação $f = 2D\Delta P/(\rho V^2 L)$, em que a queda de pressão ΔP e a velocidade V são medidos. O fator de atrito obtido dessa forma experimental é comparado com o fator de atrito teórico, obtido através da lei de Blasius, $f = 0,3164Re^{-0,25}$. O número de Reynolds é dado por $Re = \rho VD/\eta$. Se esses dois fatores de atrito estiverem próximos, indica que a bancada está validada. Essa comparação indica a precisão de nossos instrumentos, principalmente os medidores de pressão e de vazão. Os testes feitos na bancada indicam um desvio de menos de 5% no fator de atrito. Como já descrito anteriormente, o trecho de medição de pressão é feito de um tubo de aço inoxidável, com brunimento na superfície interna. Esse processo faz com que a rugosidade seja reduzida a um nível menor que a altura da subcamada laminar, de tal forma que o escoamento possa ser considerado como em um tubo liso.

O experimento de avaliação da bancada é feito circulando 100 litros de água filtrada pela tubulação repetidas vezes, variando o número de Reynolds durante cada passe, desde 30.000 até 120.000, faixa que cobre completamente o intervalo em que são feitos os experimentos com as soluções poliméricas. Os testes são feitos mantendo-se a pressão constante no vaso durante cada passe. Para cada uma das três geometrias, tubo reto, contração

1,5x1 e contração 2x1, são feitos os testes variando-se o número de Reynolds na faixa descrita acima. Essas geometrias são montadas na extremidade de saída da tubulação (Ver Figuras 10).

Figura 22 – Fator de atrito de Darcy em função do número de Reynolds. Validação da bancada experimental para água filtrada a 25°C. Lei de Blasius (linha azul cheia); lei de Virk (linha vermelha tracejada); regime laminar (linha preta tracejada); tubo reto (losangos pretos); contração 2x1 (quadrados rosas); contração 1,5x1 (triângulos verdes).



A temperatura em que são feitos os testes com água é de $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, a mesma utilizada para os experimentos com as soluções poliméricas. Após a realização dos experimentos, é obtida uma faixa do fator de atrito experimental, conforme mostrado na Figura 22. Nesta figura, os losangos pretos são para a bancada operando com tubo reto na extremidade da tubulação, os quadrados rosas são com a inclusão da contração 2x1 e os triângulos verdes são com a inclusão da contração 1,5x1. Além desses resultados, esta figura mostra também o fator de atrito de Blasius (linha cheia azul), a assíntota de Virk da máxima redução de arrasto ou MDR (linha pontilhada vermelha) e o fator de atrito para o escoamento laminar, $f = 64/Re$ (linha pontilhada preta). Pode-se observar na Figura 22 que os resultados experimentais estão de acordo com os resultados teóricos, calculados através da equação de Blasius. Com esses dados, é obtida uma expressão para cada geometria, que descreve o fator

de atrito experimental da bancada em função do número de Reynolds. Posteriormente essa expressão é usada para calcular o fator de atrito para fluido newtoniano, f_0 , para o número de Reynolds especificado. Sua comparação com o fator de atrito da solução polimérica, f_p , fornece o valor de DR através da relação $DR = 1 - f_p/f_0$. Além de DR , utiliza-se para a avaliação dos resultados o coeficiente de redução de arrasto relativo, dado por:

$$DR' = \frac{DR(N_p)}{DR_{max}} \quad . \quad 3.1$$

Onde DR_{max} é o máximo coeficiente de redução de arrasto, que ocorre na primeira passagem do fluido pela bancada.

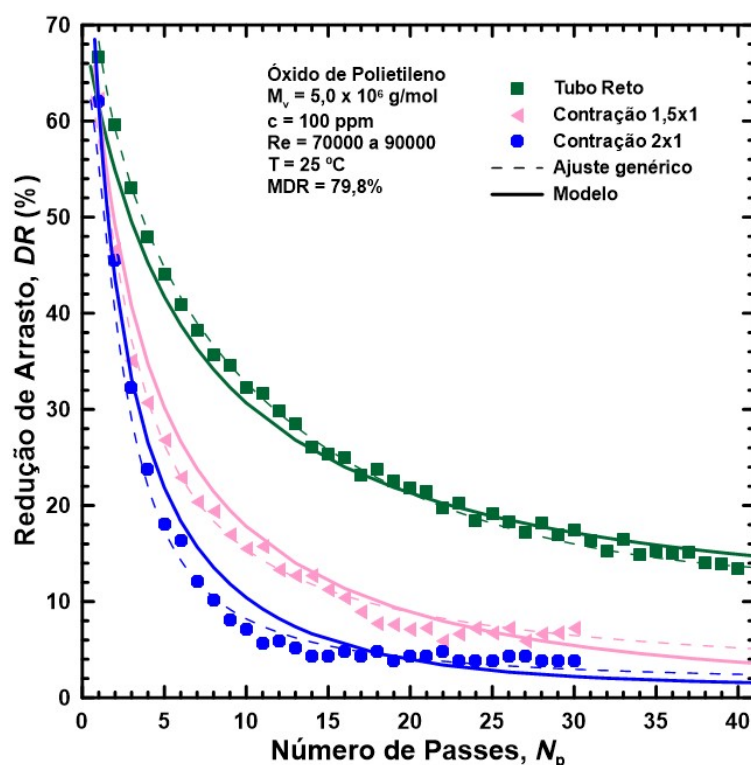
3.2 Efeitos da geometria, da concentração e da massa molecular no coeficiente de redução de arrasto

A primeira etapa dos resultados avalia o efeito da geometria no coeficiente de redução de arrasto (DR). A Figura 23 mostra o DR em função do número de passes N_p para três geometrias diferentes: tubo reto e as contrações 1,5x1 e 2x1. Nesses testes são fixadas a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a concentração ($c = 100$ ppm). A pressão é ajustada no vaso de pressão para garantir o número de Reynolds inicial $Re = 90.000$. Como o PEO degrada em cada passagem pela tubulação e a pressão no vaso é mantida constante ao longo de todo o experimento, a vazão diminui em cada passe e, conseqüentemente, o Reynolds também diminui, até atingir um valor em torno de 70.000 após 40 passes. O efeito de DR negativo que ocorre nos primeiros instantes do experimento de redução de arrasto, que está associado à remoção de energia do escoamento para esticar as moléculas do polímero, como mencionado por Pereira e Soares (2012), em geometria rotativa e no trabalho de simulação numérica de Dimitropoulos *et al.* (2006), não é observado aqui, devido à configuração da bancada experimental, que não possibilita medição de DR nas primeiras frações de segundo, como no reômetro. Também não é observado nos resultados obtidos na bancada, como em geometrias rotativas, o tempo de resistência, t_r , no qual o polímero se mantém por um breve tempo no DR_{max} (PEREIRA; SOARES, 2012). Na bancada, cada passagem do fluido pela tubulação dura cerca de 1 minuto, do primeiro para o segundo passe já é observado uma degradação mecânica na solução polimérica.

Como esperado, devido à degradação mecânica, DR inicia-se com um valor alto (62 a 66%) e diminui com o número de passes (N_p), até atingir um valor assintótico após 30 ou 40

passagens pela tubulação. Observa-se na Figura 23 que, para o tubo reto montado na extremidade da bancada (quadrados verdes no gráfico), DR diminui drasticamente de um valor inicial $DR_0 = 66,6\%$ até atingir o valor final assintótico $DR_{ass} = 13,4\%$, após 40 passes, sendo a redução de arrasto relativa assintótica, $DR'_{ass} = 0,201$ ($DR'_{ass} = DR_{ass}/DR_{max}$). A diminuição de DR com o número de passes é ainda mais acentuada quando se utiliza uma contração na extremidade da bancada em lugar do tubo reto. Para a contração com relação de diâmetros 1,5x1 (triângulos rosas no gráfico), DR reduz de um valor inicial $DR_0 = 62,3\%$ para um valor final assintótico $DR_{ass} = 7,0\%$ após 30 passes, resultando em um valor relativo $DR'_{ass} = 0,112$. Observa-se que, quanto menor a relação de diâmetros ($G = D_1/D_2$, sendo D_1 o diâmetro a montante e D_2 o diâmetro à jusante), maior é a degradação mecânica, resultando em um valor de DR_{ass} menor.

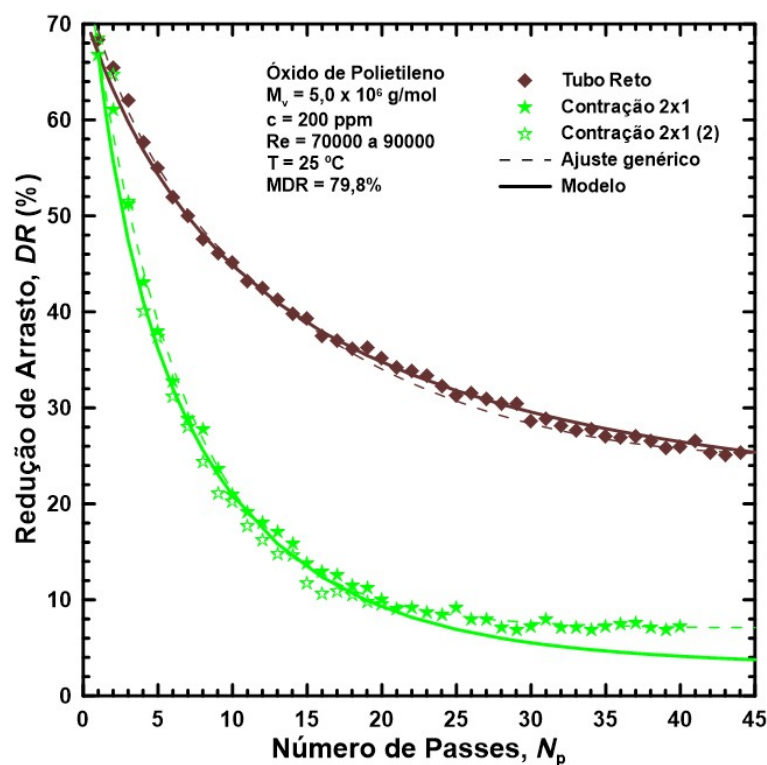
Figura 23 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da geometria sobre DR , fixando a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a concentração ($c = 100$ ppm). Testes feitos a 25°C . Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000. As linhas cheias são do modelo matemático apresentado mais adiante na Seção 3.3. As linhas tracejadas são ajustes pelo método dos mínimos quadrados.



Quando a relação de diâmetros é $G = 0,5$ (contração 2x1, círculos azuis no gráfico), tem-se $DR_0 = 62,1\%$ e $DR_{ass} = 3,8\%$, uma redução de arrasto relativa assintótica $DR'_{ass} = 0,061$. Observe que, para as contrações, a queda de DR é muito rápida logo nos primeiros

passos. Do primeiro para o segundo passo, a derivada $\partial DR/\partial N_p$ é, respectivamente, igual $-7,0$, $-15,6$ e $-16,6$ para tubo reto, contrações $1,5 \times 1$ e 2×1 . O resultado disso é que nas contrações, DR atinge o valor assintótico mais rápido que no tubo reto. Para a contração 2×1 , com apenas 15 passos já é alcançado o valor assintótico de DR . Para o tubo reto, são necessários 40 passos para se atingir o valor assintótico de DR . A diferença da degradação mecânica nas duas geometrias, que resulta na queda de DR com o número de passos, se mostra mais intensa nos passos intermediários do que no último passo (DR assintótico). Para o nono passo tem-se $DR(N_p=9) = 34,6\%$ no tubo reto e $DR(N_p=9) = 8,1\%$ na contração 2×1 . Para o último passo tem-se $DR_{ass} = 13,4\%$ (tubo reto) e $DR_{ass} = 3,8\%$ (contração 2×1).

Figura 24 – Redução de arrasto em função do número de passos. Efeito da geometria sobre DR , fixando a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a concentração ($c = 200$ ppm). Testes realizados a 25°C . Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.



As linhas contínuas mostradas nas Figuras 23, 24, 26 a 30 são resultados de um modelo matemático proposto para calcular DR como função de N_p , M_v , c e o fator geométrico, G . Esse assunto será tratado com mais detalhe na seção 3.3. As linhas pontilhadas é um ajuste geral feito pelo método dos mínimos quadrados.

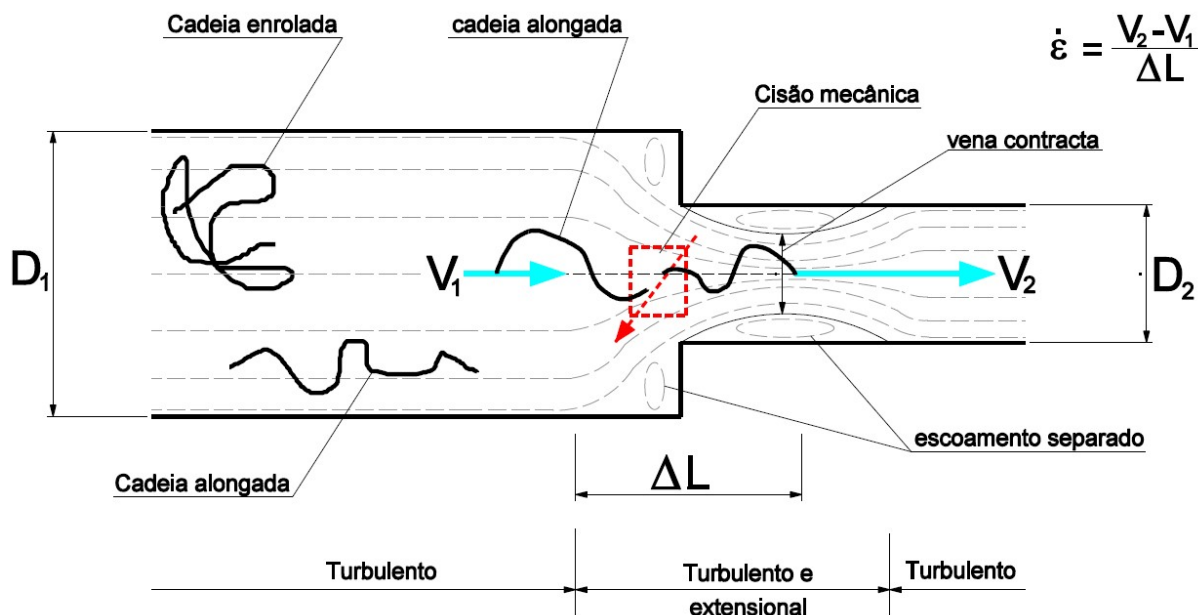
A Figura 24 apresenta resultados semelhantes àqueles mostrados na Figura 23, exceto que a concentração do polímero agora é $c = 200$ ppm e apenas duas geometrias são utilizadas, tubo reto e contração 2x1. Observa-se que os valores de DR_0 para as soluções com $c = 100$ ppm são bem próximos dos valores de DR_0 para soluções com $c = 200$ ppm. Em geral, DR aumenta com a concentração. Porém, à medida que DR_0 se aproxima da máxima redução de arrasto ($MDR = 82\%$), dada pela lei de Virk, torna-se mais difícil conseguir valores maiores de DR no início dos experimentos. Para $c = 200$ ppm, a queda de DR é menos acentuada com número de passes. Tem-se, respectivamente, $DR_{ass} = 25,5\%$ e $8,0\%$, para tubo reto e contração 2x1. As reduções de arrasto relativas assintóticas, DR'_{ass} , são de 0,375 para o tubo reto, 0,265 para a contração 1,5x1 e 0,118 para a contração 2x1. Comparando as Figuras 23 e 24, nota-se que a queda de DR causada pela contração torna-se menos intensa quando a concentração, c , aumenta. Para a solução de PEO de 200 ppm, $\partial DR / \partial N_p$ é, respectivamente, $-2,9$ e $-5,7$, para tubo reto e contração 2x1. Conclui-se que o DR assintótico é atingido mais rápido quanto mais intenso for a contração e menos concentrada a solução.

Com o intuito de avaliar a repetibilidade dos experimentos na bancada, apresenta-se na Figura 24 dois testes com a contração 2x1 (estrelas verdes, cheias e vazias), realizados em dias diferentes, porém com a mesma temperatura ($25\text{ }^\circ\text{C}$) e mesma faixa de número de Reynolds (mesma pressão no vaso, que é de 210 kPa) e mesma concentração (200 ppm). Nota-se que os resultados dos dois testes são muito próximos, comprovando a capacidade da bancada de repetir os testes com soluções poliméricas de mesma concentração.

Conforme relatado anteriormente, a quebra da cadeia do polímero se dá quando a força de arrasto é maior ou igual à força de ligação dessa cadeia (ELBING *et al.*, 2009). Segundo esses autores, a força de ligação da molécula de PEO é de 3,2 nN. A Equação (1.15), que fornece a máxima força de arrasto na cadeia em escoamento turbulento é dada para condições muito específicas de escoamento, em casos mais gerais, o que se sabe com mais precisão é que $F_{max} \sim Re^{3/2}$. A maior degradação mecânica observada na contração em relação ao tubo reto ocorre devido à maior taxa de extensão $\dot{\epsilon}$, que é dada pela relação $\dot{\epsilon} = \Delta V / \Delta L$, em que ΔV é a diferença entre as velocidades à montante e a jusante da contração, ΔL pode ser aproximado como o comprimento mostrado na Figura 25, ou seja, é um comprimento típico da distância entre a região com velocidade V_1 e a *vena contracta*. Pode-se observar que quanto maior a relação de diâmetros ($G = D_1/D_2$), maior é a taxa de extensão e mais intensa é a cisão molecular.

A contração abrupta provoca uma separação do escoamento próximo à parede do tubo, tanto à montante quanto à jusante da seção de redução do diâmetro, como ilustrado na Figura 25. À jusante dessa seção, o escoamento fica restrito à região da *vena contracta*, gerando uma seção de alta velocidade, devido à área de escoamento efetivo reduzida na seção transversal do tubo. A macromolécula, ao passar pela seção de mudança de diâmetro, sofre um estiramento causado pela diferença de velocidade. A extremidade traseira da cadeia polimérica está submetida a uma região do escoamento com velocidade V_1 , enquanto sua extremidade dianteira está inserida em uma região do escoamento com velocidade $V_2 > V_1$. A Figura 25 mostra três regiões distintas: (I) escoamento turbulento à montante da contração; (II) escoamento turbulento e extensional, próximo à região de mudança de diâmetros; (III) escoamento turbulento à jusante da contração. Obviamente a cadeia polimérica sofre cisalhamento e extensão nas três regiões, porém na região (II) o processo de cisão é dominado pela extensão provocada pela diferença de velocidades, enquanto nas regiões (I) e (III) a cisão é dominada pelo estiramento provocado pelas estruturas turbulentas.

Figura 25 – Desenho esquemático mostrando a quebra da cadeia polimérica intensificada pela taxa de extensão na contração abrupta.



As Figuras 26 e 27 abordam o efeito da concentração do polímero na redução de arrasto. Os experimentos são realizados fixando-se o número de Reynolds (pressão no vaso), a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a geometria (tubo reto na primeira figura e

contração 2x1 na segunda). São testadas quatro concentrações de PEO no tubo reto (25, 50, 100 e 200 ppm) e três concentrações na contração 2x1 (25, 100 e 200 ppm). Como esperado, o coeficiente de redução de arrasto aumenta com a concentração do polímero porque, quando há maior quantidade de cadeias moleculares, essas suprimem maior quantidade de estruturas turbulentas e, portanto, contribuem para a redução do fator de atrito do escoamento, o que resulta no aumento de DR . Esse efeito é pouco estudado quando se analisa o sistema com uma contração abrupta. A Figura 26 mostra dois testes com a concentração de 50 ppm (triângulos vermelhos, cheios e vazios), que foram feitos em dias diferentes, com o objetivo de mostrar a repetibilidade da bancada. Nota-se que os resultados são muito próximos para os dois experimentos. Os valores de DR_0 são iguais a 44% para a concentração de 25 ppm, 53% para 50 ppm, 66% para 100 ppm e 67% para 200 ppm. A proximidade entre os DR_0 referente às concentrações de 100 e de 200 ppm pode ser explicado porque os valores aproximam-se do limite máximo estabelecido pela lei de Virk, ou máxima redução de arrasto (MDR), que é de 84% para esse número de Reynolds. Devido à degradação mecânica do polímero, DR diminui para os valores de DR_{ass} , igual a, respectivamente, 4%, 5%, 13% e 25% para as concentrações de 25, 50, 100 e 200 ppm. Esses dados corroboram o argumento que o aumento da concentração torna a solução polimérica mais resistente à degradação mecânica, conforme defendido por Soares *et al.* (2015) e Soares (2020). Os valores de DR_{ass} mostrados aqui são um pouco menores do que aqueles apresentados por Sandoval e Soares (2016), apesar dos dois trabalhos serem feitos em bancadas similares e com os mesmos números de Reynolds. Possivelmente, algumas modificações na bancada para instalação das contrações alteram o padrão de escoamento na saída do fluido da tubulação para o tanque de armazenamento. No trabalho de Sandoval e Soares (2016), a solução polimérica entrava no reservatório através de uma mangueira mergulhada no líquido, minimizando a degradação. No presente trabalho o líquido entra no reservatório através de um tubo direcionador, que é mais propício à degradação (veja Figura 10 no Capítulo 2).

A Figura 27 mostra a variação da redução de arrasto em função do número de passes, quando a contração 2x1 é instalada na extremidade da bancada. Como a queda de DR é muito intensa nessa geometria, as curvas referentes às concentrações mais baixas quase não se diferem, por isso opta-se por mostrar apenas três concentrações, de 25, 100 e 200 ppm. Comparando as Figuras 26 e 27, nota-se que os valores de DR_{ass} para a contração 2x1 são menores que DR_{ass} para o tubo reto. Essa diferença é mais notável para concentrações mais altas. Para $c = 25$ ppm, o valor de DR_{ass} é praticamente zero na contração 2x1, ou seja, o

Figura 26 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da concentração sobre DR, fixando a massa molecular, $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, e a geometria (tubo reto). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.

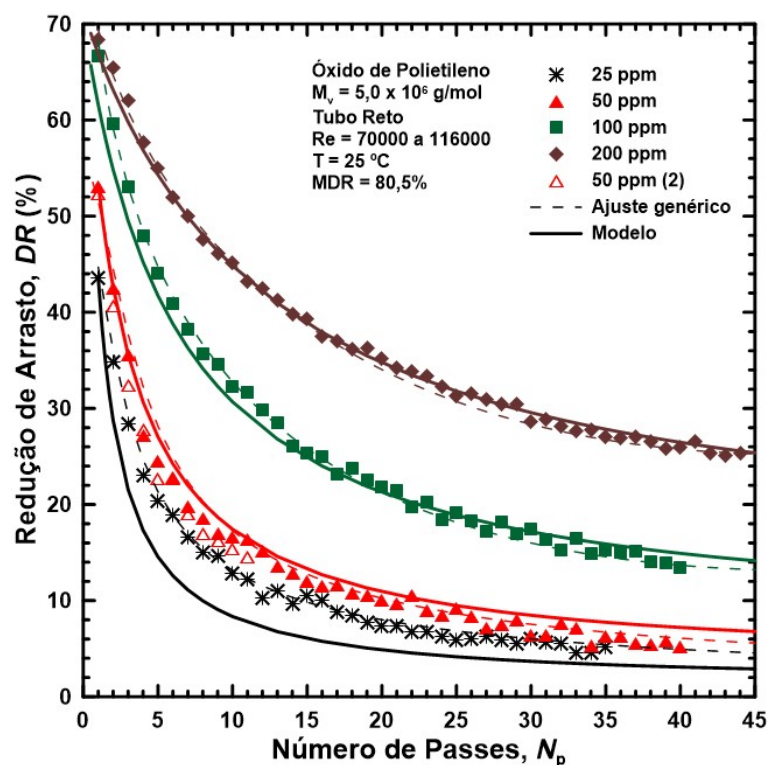
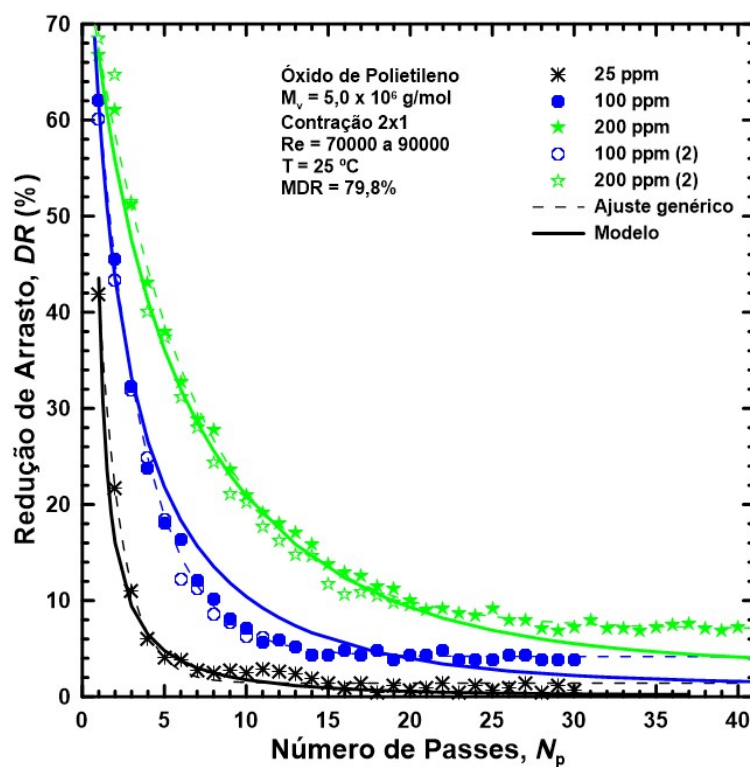


Figura 27 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da concentração sobre DR, fixando a massa molecular ($M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) e a geometria (contração 2x1). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.



polímero degrada completamente e perde sua capacidade de reduzir arrasto. No tubo reto a solução com $c = 25$ ppm tem $DR_{\text{ass}} = 5\%$, mostrando que, mesmo após 35 passes pela bancada, não degradou completamente. Para a $c = 100$ ppm, a diferença de DR_{ass} é de 8% (13% no tubo reto e 5% na contração). A diferença é ainda mais visível para $c = 200$ ppm, com DR_{ass} igual a, respectivamente, 26% e 6,5%, no tubo reto e na contração 2x1.

A relação entre a concentração c e o coeficiente de redução de arrasto DR em cada geometria pode ser entendida pelo fato de que a solução polimérica possui cadeias de tamanhos diferentes. As cadeias mais longas são mais suscetíveis à cisão e quebram primeiro, sobrando as cadeias de menor comprimento. Quanto maior a força sobre a cadeia maior o percentual de cadeias que são quebradas. Esse processo se repete em cada passagem do fluido pelo sistema. A força, F_d , que atua sobre a macromolécula é proporcional à taxa de extensão, $\dot{\epsilon}$, (Equação 1.11). A taxa de extensão na contração é maior que aquela gerada no tubo reto pelas estruturas turbulentas, o que resulta em uma força maior, portanto, maior percentual de cisão. Consequentemente, quando uma contração é inserida no sistema, o tamanho final das cadeias é menor e, portanto, M_v assintótico é menor. Como há uma relação entre DR e M_v , DR_{ass} na contração é menor que DR_{ass} no tubo reto. Uma solução mais concentrada é mais resistente ao mecanismo de degradação causado pelas interações turbulentas e pela extensão produzida na contração. Dessa forma, o DR_{ass} é uma função crescente com c tanto no tubo reto quanto na contração.

As Figuras 28, 29 e 30 mostram os efeitos da massa molecular inicial (M_v) na redução de arrasto para as soluções de PEO. Menciona-se aqui massa molecular inicial porque M_v diminui ao longo do experimento, devido à quebra da cadeia molecular. Para cada gráfico, os testes são feitos mantendo-se constante a concentração, c , e a geometria, enquanto a massa molecular varia. A Figura 28 mostra os dados para os testes com tubo reto, enquanto as outras duas figuras apresentam dados para testes com a contração 2x1. Na Figura 24 os dados são para soluções com 100 ppm e na Figura 30 para 200 ppm. Em todos os casos são utilizados quatro valores de M_v , 1, 2, 5 e 8×10^6 g/mol. Pode-se observar na Figura 28, como esperado, que DR possui valores menores à medida que a massa molecular, M_v , diminui. Como já é bastante conhecido na literatura, o aumento de DR com M_v se dá porque a cadeia molecular mais longa tende a suprimir maior número de estruturas turbulentas e, com isso, reduz o fator de atrito do escoamento. Porém, nota-se que os valores de DR_0 , para $M_v = 5 \times 10^6$ e 8×10^6 g/mol, são praticamente os mesmos, próximos de 68%. Isso se dá porque, à medida que DR se aproxima da assíntota de Virk ($MDR = 82\%$), torna-se mais difícil conseguir algum acréscimo

Figura 28 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da massa molecular sobre DR, fixando a geometria (tubo reto) e concentração (100 ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.

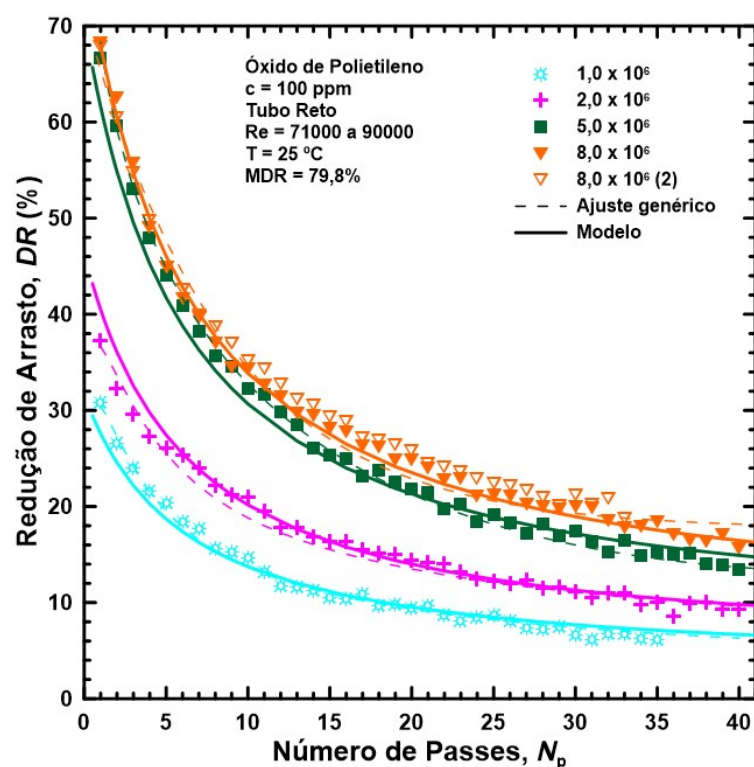


Figura 29 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da massa molecular sobre DR, fixando a geometria (contração 2x1) e a concentração (100 ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.

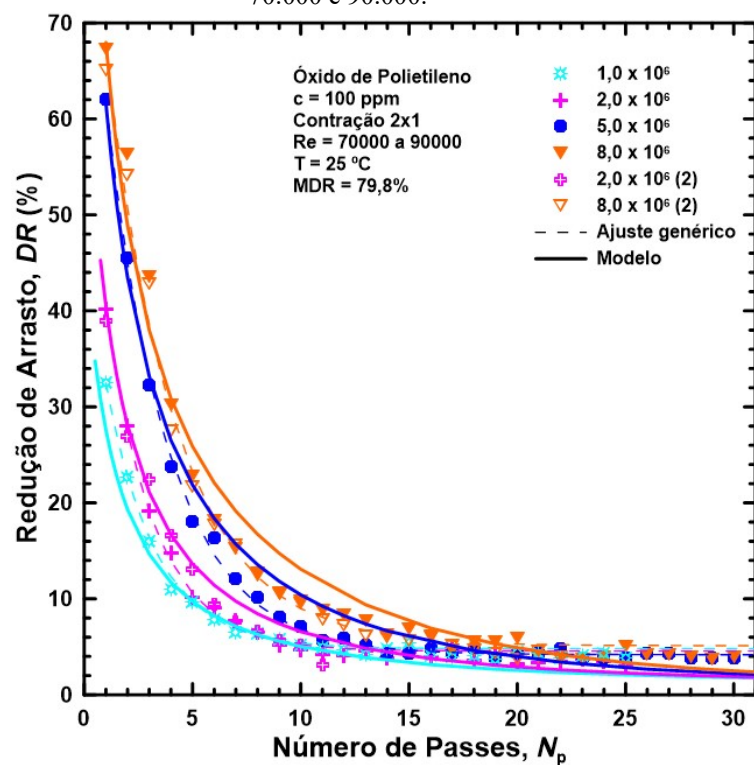
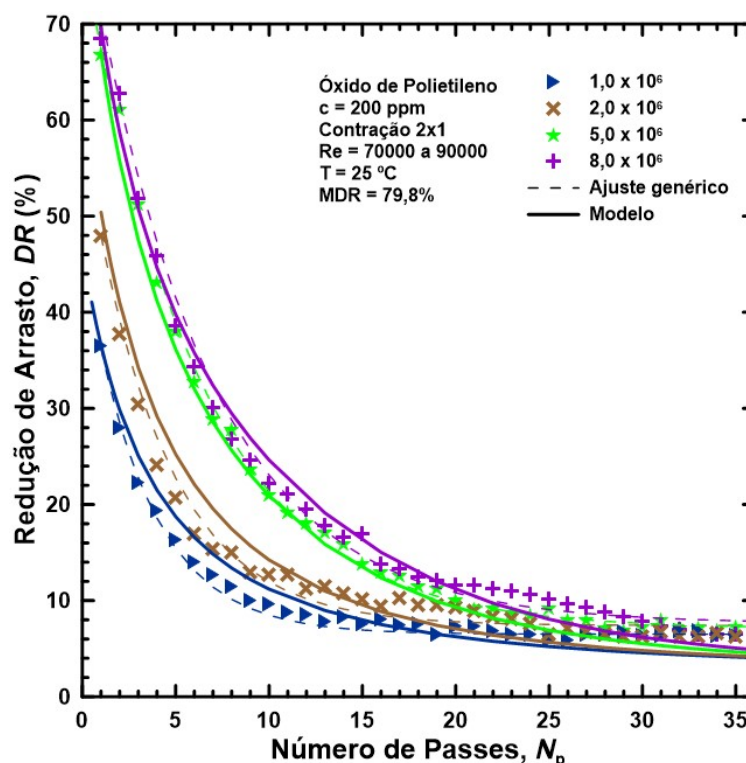


Figura 30 – Redução de arrasto em função do número de passes. Efeito da massa molecular sobre DR, fixando a geometria (contração 2x1) e a concentração (200 ppm). Testes realizados a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.



no valor de DR . Isso indica que, a partir de determinado valor de massa molecular crítica, a solução torna-se saturada, para a qual o aumento de M_v não conduz a um aumento de DR_0 .

O efeito da massa molecular sobre DR é claramente distinto nas duas geometrias avaliadas. Observa-se que as quatro soluções de PEO apresentam queda bem mais acentuada de DR na contração do que no tubo reto. Nos experimentos com tubo reto (Figura 28), os valores de DR_{ass} são, respectivamente, 6%, 10%, 14% e 17% para as soluções de PEO com 1, 2, 5 e 8×10^6 g/mol. Nos testes com a contração 2x1 e $c = 100$ ppm (Figura 29), o valor de DR_{ass} é de cerca de 3% para as quatro massas moleculares. Conforme relatado na literatura (SOARES, 2020; ODELL; KELLER, 1986; VANAPALLI *et al.*, 2006), em escoamento turbulento, a força de arrasto F que atua sobre a cadeia polimérica é proporcional a M_v^2 . Porém, os polímeros são esticados principalmente pelas estruturas turbulentas, por meio de um mecanismo de contra-torque (TABOR; De GENNES, 1986). Ao passar pela contração abrupta, a cadeia polimérica sofre um estiramento devido principalmente à diferença de velocidade média entre as duas seções com diâmetros diferentes, como exemplificado na

Figura 25. Se considerarmos que a queda de DR se dá principalmente devido à quebra da cadeia molecular, é esperado que a derivada $\partial DR/\partial N_p$ seja mais pronunciada para maiores valores de M_{v0} , pelo menos nos primeiros passes. Na Figura 28 (tubo reto), a derivada parcial $\partial DR/\partial N_p$ é igual a $-5,8$ para $M_{v0} = 8,0 \times 10^6$ g/mol (triângulos laranjas, cheios e vazios). Esse parâmetro é de $-4,2$ para $M_{v0} = 1,0 \times 10^6$ g/mol (sol ciano). O DR assintótico é, respectivamente, 16% e 6% para $M_{v0} = 8,0 \times 10^6$ g/mol e $M_{v0} = 1,0 \times 10^6$ g/mol. A redução de arrasto assintótica relativa DR'_{ass} é maior para a massa molecular mais alta, porém com diferenças menos acentuadas do que os valores de DR_{ass} . Esses valores são, respectivamente, 0,25 e 0,19 para $M_{v0} = 8,0 \times 10^6$ g/mol e $M_{v0} = 1,0 \times 10^6$ g/mol.

O efeito da massa molecular inicial M_{v0} sobre a redução de arrasto foi recentemente discutido por Soares (2020) em sua revisão de degradação mecânica de polímero em escoamento turbulento. Observando as Figuras 29 e 30, é possível notar que, o DR assintótico é independente da massa molecular inicial M_{v0} , quando uma contração abrupta é acrescentada ao sistema. Esse resultado é bem diferente daquele quando o sistema possui apenas tubo reto em toda sua extensão. Esses dois conjuntos de experimentos são feitos com a contração 2x1 instalada na extremidade do sistema. Os dados da Figura 29 são obtidos com soluções de 100 ppm e os dados da Figura 30 são obtidos com 200 ppm. Para soluções com $c = 100$ ppm, DR_{ass} é alcançada após 20 passes, e o valor de DR_{ass} é de cerca de 3%, para as quatro massas moleculares. Para soluções de 200 ppm, o DR_{ass} demora mais para ser atingido. Após 35 passes $DR_{ass} = 7\%$ para todas as massas moleculares testadas. Se todas as curvas convergem para o mesmo DR_{ass} , isto significa que todas as soluções de PEO tem a mesma massa molecular assintótica. Isto é esperado quando a solução polimérica está sujeita a um escoamento extensional. No presente caso, causado pela inclusão de uma contração abrupta. Para entender melhor isto é preciso analisar a força que age sobre a macromolécula. De acordo com Odell e Keller (1986), quando o escoamento é puramente extensional essa força é dada por:

$$F_d \propto \dot{\epsilon} \eta M_v^2 \quad . \quad (3.2)$$

Onde $\dot{\epsilon}$ é a taxa de extensão (ou taxa de alongamento), η é a viscosidade e M_v é a massa molecular. Em um escoamento turbulento, na ausência de perdas localizadas (contração ou qualquer outro acessório que cause um escoamento extensional local) a taxa de extensão, $\dot{\epsilon}$, não é constante no tempo (ponto de vista euleriano). Ela diminui rapidamente para massas moleculares iniciais mais elevadas. A consequência disso é que a DR_{ass} é uma função crescente de M_{v0} . Entretanto, quando uma contração abrupta é inserida no sistema, a taxa de

extensão é drasticamente aumentada, pois nesse caso, ε , depende da vazão e da relação de diâmetros. Nesse caso, ε , é praticamente constante. A consequência disso é que a massa molecular diminui até que a força mínima necessária para quebrar as macromoléculas não seja mais alcançada. O valor mínimo de M_v é independente do valor inicial. Então, DR alcança o mesmo valor após um grande número de passes para os casos com a contração.

3.3 Modelo proposto para descrever DR em função de N_p , M_v , c e D_1/D_2 .

Nesta seção é proposta uma equação para calcular o coeficiente de redução de arrasto (DR) em função das quatro variáveis analisadas neste estudo, que são o número de passes (N_p) a massa molecular (M_v) a concentração da solução polimérica (c) e a relação de diâmetros na contração abrupta ou fator geométrico ($G = D_1/D_2$). As funções de DR e DR_{max} descritas nesta seção são obtidas através do método de ajustes de curvas. Há na literatura algumas propostas desse tipo de função. Pereira e Soares (2012) propõem equações de DR em função das variáveis: tempo, número de Reynolds (Re), concentração, massa molecular e temperatura; para experimentos com PEO em geometria rotativa (*double gap*). Sandoval e Soares (2016) utilizam essas equações, com alguns ajustes, para soluções de PEO escoando em tubo reto. O modelo proposto neste trabalho inclui o efeito de contrações abruptas na redução de arrasto, além de reanalisar a influência das outras variáveis.

Primeiro, descreve-se a redução de arrasto máxima, DR_{max} , em função de apenas dois parâmetros, que são M_v e c , pois DR_{max} não depende das outras duas variáveis (N_p e D_1/D_2). Em seguida busca-se uma função de decaimento de DR com o número de passes a partir da expressão de DR_{max} . Essa segunda expressão é a equação geral de DR . A redução de arrasto máxima, DR_{max} , ocorre na primeira passagem da solução polimérica pela tubulação, ou seja, o valor de N_p é fixado ($N_p = 0$). Como as medições de vazão e pressão ocorrem antes da solução passar pela contração abrupta (essa geometria é montada na extremidade final da tubulação, conforme mostrado na Figura 10), conclui-se que a geometria não influencia o DR_{max} . O modelo proposto para o máximo valor de DR é:

$$DR_{max} = MDR \left(1 - e^{-M_{v,ef}\sqrt{c}/50} \right) , \quad (3.3)$$

onde MDR é máxima redução de arrasto dada pela lei de Virk, que depende do número de Reynolds. A massa molecular efetiva, aquela que realmente reduz arrasto, é dada por $M_{v,ef} =$

$M_v - M_v^{(n)}$, onde o parâmetro $M_v^{(n)}$ é definido aqui como uma massa molecular neutra, ou seja, o valor de M_v que não causa nenhuma redução de arrasto. O valor de $M_v^{(n)}$ deve ser obtido de forma experimental, variando M_v nos testes de DR. Nessa equação M_v e $M_v^{(n)}$ são dados em 10^6 g/mol, c em ppm, MDR e DR_{max} em (%). Como o valor da massa molecular do polímero não pode ser zero, é necessário determinar $M_v^{(n)}$, ou seja, a massa molecular que resulta em $DR = 0$ para qualquer concentração. Esse valor é obtido por extrapolação quando se analisa a queda de DR_{max} com a diminuição de M_v . O valor encontrado é $M_v^{(n)} = 0,2$ (10^6 g/mol). A Equação (3.3) prevê que DR_{max} aumenta com o aumento da concentração (c) e massa molecular (M_v) até atingir a máxima redução de arrasto (MDR), dada pela lei de Virk. As Figuras 23 e 24 mostram claramente que DR_{max} não depende de nossas diferentes geometrias, mas DR é fortemente influenciada pela geometria quando o número de passes é maior que zero. Observa-se que a influência da massa molecular (M_v) sobre DR_{max} é mais significativa do que a influência da concentração (c), pois M_v aparece com expoente unitário, enquanto c tem expoente 0,5. Isso sugere que aumentar o valor de M_v pode ser mais importante que aumentar o valor de c , com o objetivo de conseguir maiores valores de DR inicial.

Na Equação (3.3), quando M_v tende a $M_v^{(n)}$, DR_{max} tende a zero. M_v não pode assumir valor menor que $M_v^{(n)}$, o que conduziria a um valor negativo de DR_{max} . Portanto a Equação (3.3) é válida para $M_v \geq M_v^{(n)}$. O modelo não impõe um limite máximo para a massa molecular, mas mostra que, quando M_v cresce muito, DR_{max} se aproxima de MDR. Diferentemente de M_v , a concentração, c , pode assumir o valor zero (caso em que se tem o solvente puro), o que, obviamente, conduz $DR_{max} = 0$. Por outro lado, se a concentração $c \rightarrow \infty$, o modelo conduz a $DR_{max} = MDR$.

A partir da expressão de DR_{max} , dada pela Equação (3.3), é proposta uma expressão geral de DR utilizando um fator que computa a degradação polimérica com o número de passes N_p e com a razão de diâmetros D_1/D_2 . A expressão proposta é a Equação (3.4),

$$DR = \frac{MDR(1 - e^{-M_{v,mod}\sqrt{c}/50})}{1 + \frac{600}{c} \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{3/2} (1 - e^{-N_p/40})} \quad (3.4)$$

Onde a massa molecular modificada, $M_{v,mod}$, é dada pela Equação (3.5):

$$M_{v,mod} = 1 + \frac{M_{v,ef}}{e^{N_p(D_1/D_2 - 1)/10}} \quad (3.5)$$

O número de passes N_p é adimensional, começando a contar de zero ($N_p = 0$ na primeira passagem da solução pela bancada). As outras variáveis tem as mesmas unidades usadas na Equação (3.3). Observando as Equações (3.2) e (3.3) nota-se que a concentração c , além de influenciar o DR_{max} , influencia também a função de decaimento de DR (fator dentro dos colchetes na Equação (3.4)). Uma outra forma de interpretar isso é que a concentração afeta DR de forma diferente do que afeta DR_{max} . Porém, a massa molecular não aparece no fator de decaimento de DR . Assim, a Equação (3.4) indica que mantendo M_v constante, o aumento de c provoca um aumento de DR_{max} e também um aumento de DR_{ass} . Isso pode ser observado comparando-se as Figuras 26 e 27. Ao dobrar a concentração (de 100 para 200 ppm) o DR_{ass} também praticamente dobra, pois aumenta de 13% para 25%. Por outro lado, quando a massa molecular aumenta por um fator de 1,6 (de $5,0 \times 10^6$ para $8,0 \times 10^6$ g/mol, Figura 28 tubo reto), DR_{ass} multiplica por um fator de apenas 1,2. As linhas contínuas nas Figuras 23, 24, 26 a 30 são resultados do modelo matemático proposto aqui. Observa-se que o modelo se ajusta bem aos resultados experimentais, para testes feitos com quatro massas moleculares, quatro concentrações e três geometrias diferentes.

A metodologia utilizada para montar as Equações (3.3) e (3.4) foi de se inserir as variáveis M_v , c , N_p e D_1/D_2 com o objetivo de que o modelo possa reproduzir os casos limites, ou seja, avaliando-se as situações em que cada variável tende aos valores críticos: zero, infinito ou à unidade (quando aplicável). O primeiro caso limite a ser avaliado é aquele em que a relação de diâmetros $D_1/D_2 = 1$, ou seja, há apenas tubo reto instalado no sistema. A Equação (3.4) torna-se:

$$DR^{Reto} = \frac{MDR(1 - e^{-M_{v,mod}\sqrt{c}/50})}{1 + \frac{600}{c}(1 - e^{-N_p/40})} \quad (3.6)$$

O coeficiente de redução de arrasto assintótico, DR_{ass} , é alcançado quando N_p é suficientemente grande ($N_p \rightarrow \infty$), assim tem-se,

$$DR_{ass}^{Reto} = \frac{MDR(1 - e^{-M_{v,mod}\sqrt{c}/50})}{1 + \frac{600}{c}} \quad (3.7)$$

Fazendo $N_p \rightarrow \infty$ na Equação (3.4), obtém-se a expressão para o coeficiente de redução de arrasto assintótico quando uma contração abrupta é inserida no sistema de tubulação, como segue,

$$DR_{ass}^{Contração} = \frac{MDR(1 - e^{-\sqrt{c}/50})}{1 + \frac{600}{c} \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{3/2}} . \quad (3.8)$$

Pode-se observar que se a relação de diâmetros for igual à unidade na Equação (3.8) reproduz-se a Equação (3.7). Finalmente, consideremos o caso em que a contração abrupta é muito intensa ($D_1/D_2 \rightarrow \infty$), DR alcança o valor zero rapidamente para $N_p \geq 1$. Esse caso é avaliado pela taxa de extensão na contração, que é dada por:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{V_2 - V_1}{\Delta L} . \quad (3.9)$$

Conforme esquematizado na Figura 25. Se a razão dos diâmetros $D_1/D_2 \rightarrow \infty$, a velocidade a jusante da contração $V_2 \rightarrow \infty$ e consequentemente, a taxa de extensão $\dot{\varepsilon} \rightarrow \infty$. Segundo Odell e Keller (1986), a força de arrasto, F_d , que atua sobre a cadeia polimérica é proporcional à taxa de extensão ($F_d \sim \mu \dot{\varepsilon} R^2$). Assim $F_d \rightarrow \infty$, o que levaria todas as moléculas a quebrarem em cada passagem pelo sistema e consequentemente, atingir o DR_{ass} muito rápido.

Para efeito de aplicações ou melhor entendimento deste modelo matemático, vale ressaltar que o número de passes, N_p , está relacionado ao tempo de residência, o período de tempo em que as moléculas estão sujeitas ao escoamento turbulento. Como descrito na Seção 2.1.2, o comprimento da tubulação principal da bancada é de 10 metros e a velocidade no primeiro passe é de 5,4 m/s ($Re \approx 90.000$), o que corresponde a um tempo de residência de 1,85 segundos em cada passe.

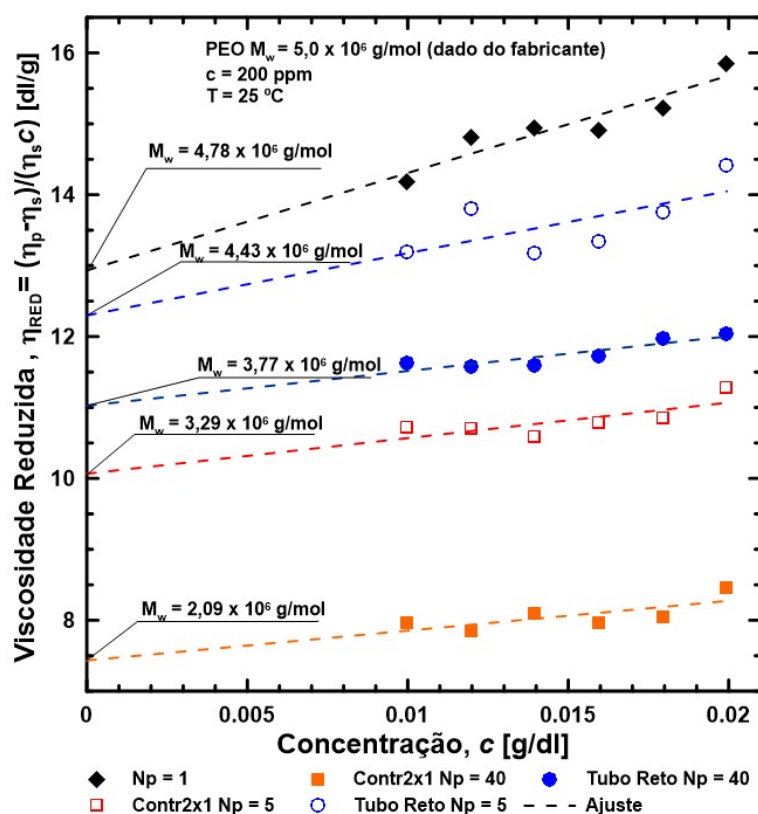
3.4 Relação entre degradação polimérica, viscosidade intrínseca e massa molecular

Como mencionado anteriormente, o presente trabalho analisa a relação entre a degradação mecânica do polímero e a massa molecular, M_v . É conhecido que o coeficiente de redução de arrasto, DR , é uma função crescente de M_v . A queda de DR com o número de passes, N_p , ocorre porque há uma redução de M_v devido à quebra da macromolécula do polímero. Nesta seção apresenta-se a relação entre a queda de DR e a queda de M_v , para solução de PEO com $5,0 \times 10^6$ g/mol e $c = 200$ ppm, em duas geometrias testadas, tubo reto e contração 2x1.

Os valores da massa molecular, M_v , tanto para a solução virgem quanto para a solução degradada, são obtidos utilizando a relação entre a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e M_v . ou

equação de Mark-Houwink ($[\eta] = KM_v^a$, ver Subseção 2.3.3). A Figura 31 apresenta a viscosidade reduzida, η_{red} , em função da concentração do polímero, para as duas geometrias, tubo reto e contração 2x1. Conhecendo-se a viscosidade reduzida, η_{red} , em função da concentração, c , é possível estabelecer a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, por extrapolação quando $c \rightarrow 0$ (ver Equação 2.9), e consequentemente, o valor da massa molecular, M_v .

Figura 31 – Viscosidade reduzida em função da concentração. Três amostras coletadas da solução de PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol, testada na bancada com a contração 2x1 e concentração $c = 200$ ppm. 25 °C e número de Reynolds entre 70.000 a 90.000.

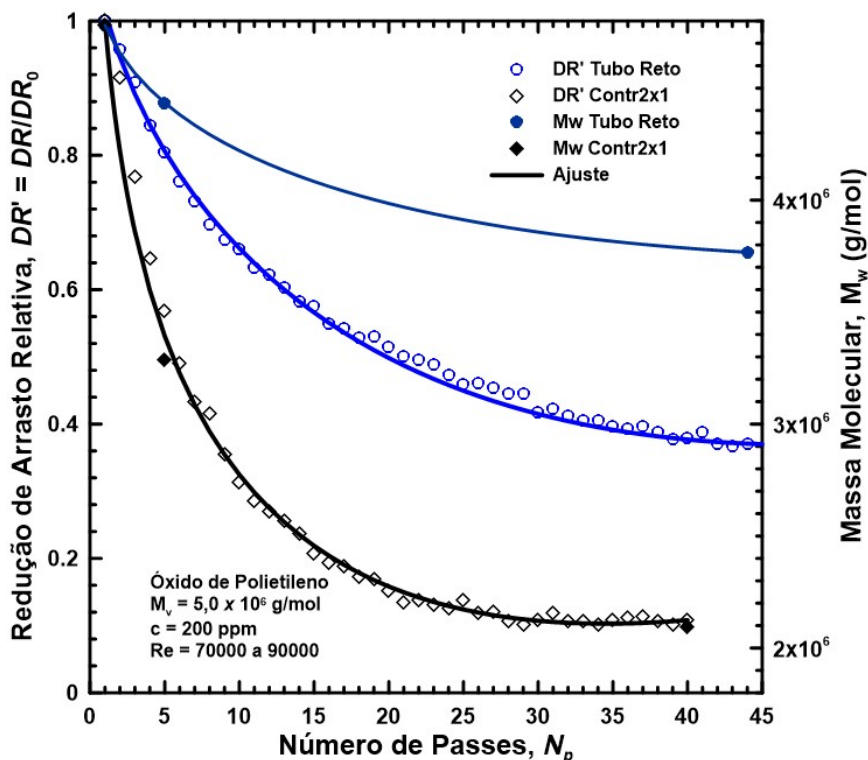


Um gráfico é traçado da viscosidade reduzida η_{red} em função da concentração c , como mostrado na Figura 31. A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é definida como o valor da viscosidade reduzida quando a concentração tende a zero, ou seja, o valor de $[\eta]$ é a interseção da curva com o eixo das abcissas. Pode-se observar que a unidade de $[\eta]$ é a mesma de η_{red} , dl/g.

Na Figura 31 verifica-se que, nos testes com contração 2x1, a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, tem os valores de 13,00 (linha preta), 10,07 (linha vermelha) e 7,43 (linha laranja), para as amostras com os números de passe $N_p = 0$, $N_p = 5$ e $N_p = 40$, respectivamente. Para os

testes com tubo reto, os valores de $[\eta]$ são, respectivamente, 12,7 (linha azul claro) e 11,0 (linha azul escuro), para $N_p = 5$ e $N_p = 40$.

Figura 32 – Redução de arrasto relativa (DR') e Massa molecular (M_v) em função do número de passes, para duas geometrias diferentes, com massa molecular inicial $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e concentração $c = 200$ ppm. A linha preta ajusta-se aos dados de DR' e de M_v , para a contração 2x1. Testes feitos a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.

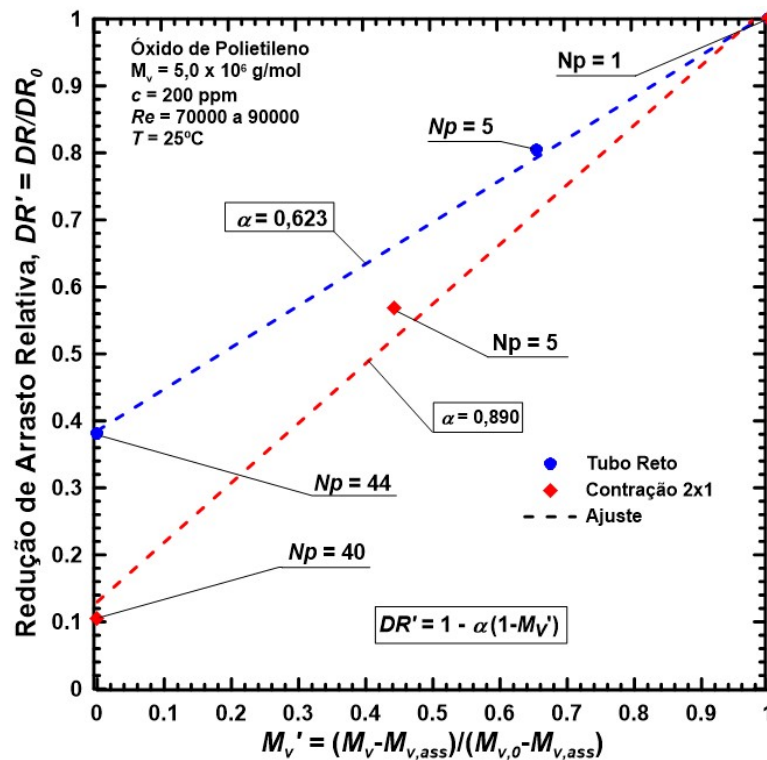


A Figura 32 apresenta a redução de arrasto relativa, $DR' = DR/DR_0$, e massa molecular, M_v , em função do número de passes, N_p . A escala de M_v no gráfico é escolhida propositalmente para coincidir seus valores com os valores de DR' para uma das geometrias, no caso a contração 2x1. Pode-se perceber que, numericamente, a queda de DR' com N_p é mais intensa que a queda de M_v . As duas geometrias têm os mesmos valores iniciais de massa molecular e de redução de arrasto relativa, que são $M_v = 4,8 \times 10^6$ g/mol e $DR' = 1,0$. Após 5 passes, M_v experimenta uma queda de 7,3% no tubo reto (círculos azuis cheios), enquanto DR' reduz 20% (círculos azuis vazios), na mesma geometria. Ainda para tubo reto, após 44 passes, M_v tem uma redução total de 21,1% e DR' reduz 74,7%. Para a contração 2x1, após 5 passes, M_v experimenta uma redução de 31,5% (losangos pretos cheios), enquanto DR' cai 43,2% (losangos pretos vazios). Após 40 passes a redução total de M_v é de 56,5% e a redução total de

DR' é de 89,5% para a mesma geometria. Esses dados sugerem que há uma relação entre o coeficiente de redução de arrasto relativo DR' e a massa molecular M_v para cada geometria. Na tentativa de estabelecer essa relação, é mostrado na Figura 33, DR' em função da massa molecular relativa M_v' dada pela Equação (3.10).

$$M_v' = \frac{M_v - M_{v,ass}}{M_{v,0} - M_{v,ass}} \quad (3.10)$$

Figura 33 – Redução de arrasto relativa (DR') em função da Massa molecular relativa (M_v'), para duas geometrias diferentes, com massa molecular inicial $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e concentração $c = 200$ ppm. Testes feitos a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.



Onde $M_{v,0}$ e $M_{v,ass}$ são, respectivamente, as massas moleculares inicial e final. Com essa definição, M_v' vale 1 no início do experimento ($N_p = 0$) e zero no final ($N_p \approx 40$). Conforme mostrado na Figura 33, a função linear é uma aproximação razoável para essa relação, de tal forma que,

$$DR' = 1 - \alpha(1 - M_v') \quad (3.11)$$

Onde o coeficiente α depende apenas da geometria. Para tubo reto (círculos azuis), $\alpha = 0,623$. Para contração 2x1 (losangos vermelhos), $\alpha = 0,890$. De fato, temos poucos pontos para M_v , mas considerando que eles, pelo menos, descrevem aproximadamente a degradação do

polímero, podemos destacar alguns pontos interessantes: Tanto DR' como M_v diminuem rapidamente no início. Não temos muita precisão em nossa equação apresentada para relacionar DR' como M_v devido aos poucos pontos, mas é esperado que ambas as variáveis alcancem seus valores assintóticos ao mesmo tempo (aqui ao mesmo número de passes). Por isso deve existir uma relação direta entre DR' e M_v .

A Tabela 6 mostra os valores da massa molecular, M_v , massa molecular relativa, M_v' , redução de arrasto, DR , e redução de arrasto relativa, DR' , utilizados para analisar a relação entre DR' e M_v' . Pode-se observar o quanto a massa molecular diminui com o número de passes. Para a contração 2x1, a massa molecular da solução após o último passe ($N_p = 40$) equivale a 43% da massa molecular da solução não degradada ($N_p = 0$).

Tabela 6 – Alguns valores de massa molecular (M_v) e redução de arrasto (DR) em função do número de passes, para determinação da relação entre a redução de arrasto relativa, DR' , e a massa molecular relativa, M_v' .

Geometria	N_p	$[\eta]$ (dl/g)	M_v 10^6 g/mol	DR (%)	M_v'	DR'
Tubo Reto	1	12,93	4,78	68,3	1,000	1,000
	5	12,30	4,43	55,0	0,927	0,805
	40	11,03	3,77	26,0	0,789	0,381
Contração 2x1	1	12,93	4,80	66,7	1,000	1,000
	5	10,07	3,29	37,9	0,685	0,568
	40	7,43	2,09	7,0	0,435	0,105

Finalmente, pode-se tentar estabelecer uma relação entre o coeficiente α e a razão de diâmetros, que é denominada aqui como fator geométrico, dado por $G = D_1/D_2$, ou seja, $G = 1$ para o tubo reto e $G \rightarrow \infty$ quando D_2 se aproxima de zero. Conforme mostra a Figura 25, quanto maior a razão de diâmetros na contração, maior é a taxa de extensão, $\dot{\epsilon}$. Consequentemente, mais intensa é a quebra da cadeia polimérica e maior a queda de DR e de M_v . Assim, nota-se que o coeficiente α tende para 1 quando $G \rightarrow \infty$. A Figura 34 mostra o coeficiente α em função da relação de diâmetros G . Apesar de termos apenas dois pontos no gráfico dessa figura, é importante notar que se ajustarmos por uma reta as condições dos valores extremos não são satisfeitas. A função exponencial é escolhida para reproduz bem os

casos quando $G \rightarrow \infty$ ou $G = 1$. Obedecendo esses limites e ajustando os pontos da Figura 34 (linha azul), tem-se a relação,

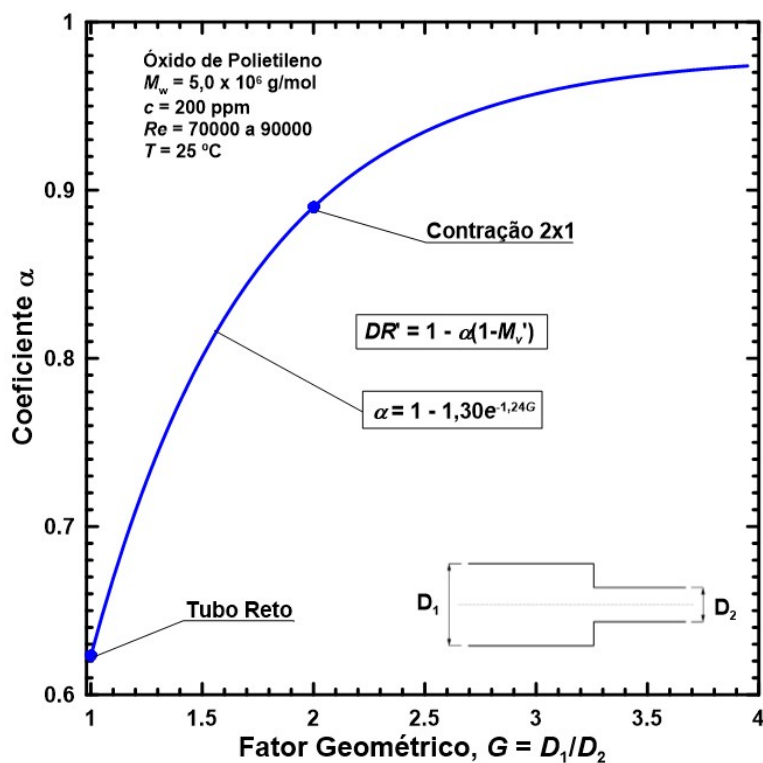
$$\alpha = 1,0 - 1,30e^{-1,24G} \quad (3.12)$$

Substituindo a Equação (3.12) na Equação (3.11), pode se estabelecer uma forma direta de calcular DR' em função de M_v' e do fator geométrico, G ,

$$DR' = 1 - (1 - 1,30e^{-1,24G})(1 - M_v') \quad (3.13)$$

Dessa forma, através da Equação (3.13), é possível estimar valores da redução de arrasto, DR' em função da massa molecular relativa, M_v' , ou vice versa, para outras relações de diâmetros interpolando ou extrapolando valores da Figura 34.

Figura 34 – Coeficiente α em função do fator geométrico ($G = D_1/D_2$) usado na equação $DR' = 1 - \alpha(1 - M_v')$, para duas geometrias. PEO com $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol e concentração $c = 200$ ppm. Testes feitos a 25 °C. Número de Reynolds entre 70.000 e 90.000.



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho apresenta a análise experimental da degradação mecânica de polímeros em escoamento turbulento de fluido com redução de arrasto em contrações abruptas, em um sistema de tubulação. O polímero utilizado é o óxido de polietileno (PEO). Avalia-se aqui os efeitos da geometria (relação de diâmetros na contração), da concentração do polímero e da massa molecular sobre a redução de arrasto ao longo do número de passes (número de passagens do fluido pela bancada de tubulação). Conclui-se que, quanto maior a relação de diâmetros na contração, mais intensa é a degradação do polímero e, portanto, menor é o valor do coeficiente de redução de arrasto final, DR_{ass} . Nota-se também que DR_{ass} é atingido com poucos passes ($N_p \approx 15$, para $c = 100$ ppm e $M_v = 5,0 \times 10^6$ g/mol) quando a contração 2x1 é conectada no sistema. Porém, utilizando solução com mesma concentração e massa molecular, DR_{ass} só é atingido após cerca de 40 passes na ausência de contrações (quando apenas tubos retos são instalados).

Os resultados mostram que DR é função crescente com a concentração, c , e com a massa molecular, M_v . Porém, quando uma contração é instalada no sistema, o valor final do coeficiente de redução de arrasto, DR_{ass} , não varia com M_v . Entretanto, quando apenas tubos retos são instalados, DR_{ass} aumenta com o aumento de M_v . Nesse ponto, o comportamento de DR com a concentração, c , é diferente do comportamento de DR com M_v . Pois DR_{ass} é função crescente de c , tanto para tubo reto quanto para contração abrupta. Este trabalho avalia também a relação entre DR e M_v . É conhecido que o mecanismo que faz com que DR diminua com o tempo (ou N_p , número de passagens do fluido pela bancada) é a quebra da cadeia molecular, provocada pelas estruturas turbulentas. Quando a cadeia polimérica quebra (isso acontece em seu ponto médio), a massa molecular dessa cadeia reduz pela metade. Em cada passagem do fluido pela bancada algumas cadeias quebram e outras não, na média, em cada passagem, M_v reduz um pouco, até atingir um valor assintótico final. Uma equação é proposta para relacionar DR e M_v . Outra equação é proposta para relacionar a queda de DR com a relação de diâmetros na contração abrupta.

Neste trabalho é desenvolvido um modelo matemático para computar DR em função de quatro parâmetros, que são: concentração, c , massa molecular, M_v , número de passes pela bancada, N_p , e relação de diâmetros na contração, $G = D_1/D_2$. O modelo descreve primeiramente uma equação para fornecer o DR_{max} (ou DR_0), que é obtido na primeira passagem pela bancada. DR_{max} depende apenas de dois parâmetros, c e M_v . A partir dessa

função, obtém-se um fator de decaimento, que depende do número de passes N_p , e do fator geométrico, G . As curvas calculadas através desse modelo se ajustam bem aos dados experimentais, para uma vasta gama de experimentos, feitos com quatro massas moleculares, quatro concentrações e três geometrias diferentes.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na área de redução de arrasto podemos citar assuntos gerais e assuntos específicos a serem investigados. Como casos gerais, podem-se buscar formas de calcular a queda de pressão em qualquer acessório de tubulação ou qualquer geometria para as diversas combinações polímero-solvente, em função dos parâmetros de escoamento, como temperatura e número de Reynolds. Uma comparação com os meios para se calcular a queda de pressão em fluidos newtonianos mostra quão complexo é o escoamento polimérico, visto que o número de variáveis envolvidas é consideravelmente maior. Como casos específicos podemos citar:

- Redução de arrasto (DR) em escoamento turbulento em contrações abruptas com outros polímeros, como poliacrilamida, poliisobutileno, goma xantana, goma guar, goma diltana, etc. Estudos com esses polímeros poderiam ser feitos nessa geometria avaliando-se também os efeitos da concentração e da massa molecular.
- Influência do número de Reynolds, da qualidade do solvente, da estrutura do polímero e da temperatura na redução de arrasto em contrações abruptas.
- Estudos semelhantes aos citados acima para outras geometrias como: contrações cônicas, expansões abruptas e cônicas, válvulas dos diversos tipos (gaveta, globo, de retenção, de controle e agulha), têes, joelhos ou curvas.

Enfim, é difícil dizer que um assunto chegou ao ponto em que não há mais a ser pesquisado. Um nível satisfatório de pesquisa na redução de arrasto seria aquele em se disponibilizasse para as aplicações industriais meios para se determinar a queda de pressão em escoamento polimérico, nas diversas geometrias, da mesma forma que está disponível para o escoamento newtoniano. Mas esse ponto ainda está longe de ser alcançado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R.M.; PEREIRA, A.S.; SOARES, E.J.; Drag increase at the very start of drag reducing flows in a rotating cylindrical double gap device. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 212, p. 73-79, **2014**.

ANDRADE, R.M.; PEREIRA, A.S.; SOARES, E.J.; Drag reduction in synthetic seawater by flexible and rigid polymer addition into a rotating cylindrical double gap device. **Journal of Fluids Engineering**, vol. 138, p. 021101-1-021101-10, **2015**.

ANSCOMBE, F.J.; Rejection of outliers. **Technometrics**, vol. 2, p. 123-146, **1960**.

BAYLEY, E.E.; KOLESKE, J.V.; Poly(ethylene oxide). **Academic Press**, New York, **1976**.

BESSA, L. K., BELLETATI, J. F., SANTOS, L., ROSSONI, V. L. ORTIZ, P. J.; Drag reduction by polyethylene glycol in the tail arterial bed of normotensive and hypertensive rats. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, vol. 44, p. 767-777, **2011**.

BOCKCHOON, P.; CHO, Y. I.; CHOI, S.U.S.; Turbulent hydrodynamic behavior of a drag-reducing viscoelastic fluid in a sudden-expansion pipe. **J. Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 39, p. 353-373, **1991**.

BOWMAN, R.D.; DAVIDSON, N.; Hydrodynamic shear breakage of DNA. **J. Molecular Biology**, vol. 11, p. 2601-2624. **1972**.

BOYER, R.F. e MILLER, R.L.; Polymer-chain stiffness parameter, sigma, and cross-sectional area per chain. **Macromolecules**, vol. 10 (5), p. 1167-1169, **1977**.

BUCHHOLZ, B.A.; ZAHN, J.M.; KENWARD, M.; SLATER, G.W. e BARRON, A.E.; Flow-induced chain scission as a physical route to narrowly distributed, high molar mass. **Polymer**, vol. 45, p. 1223-1234, **2004**.

BURGER, E.D.; CHORN, L.G.; Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing prudhoe bay crude oil. **J. Rheology**, vol. 24, p. 603-626, **1980**.

CHERNYUK, V.V.; PITSISHIN, B.S.; OREL, V.I.; ZHUK, V.M.; Influence of polyacrylamide additions on the head loss in abrupt contractions and expansions of pipes. **J. Eng. Phys. Thermophysics**, vol. 75, p. 910-919, **2002**.

CHOI, H.J.; KIM, C.A.; SOHN, J.; JHON, M.S.; An exponential decay function for Polymer degradation in turbulent drag reduction. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 69, p. 341-346, **2000**.

CHOI, H.J.; LIM, S.T.; LAI, P.Y. e CHAN, C.K.; Turbulent drag reduction and degradation of DNA. **Phys. Rev. Lett.**, vol 89, p. 088302, **2002**.

CULTER, J.; ZAKIN, J.L. e PATTERSON, G.K.; Mechanical degradation of dilute solutions of high polymers in capillary tube flow. **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 19, p. 3235, **1975**.

DEMBEK, G.; BEWERSDORFF, H. W.; Short-time increase of sewer capacity by addition of water-soluble polymers. **GWF, Wasser/Abwasser**, vol. 122 (9), p. 392-395, **1981**.

DIMITROPOULOS, C.D.; DUBIEF, Y.; SHAQFEH, E.S.G.; MOIN, P.; Direct numerical simulation of polymer-induced drag reduction in turbulent boundary layer flow of inhomogeneous polymer solutions. **Journal of Fluid Mechanics**, vol. 566, p. 153-162, **2006**.

DRAAD, A.; KUIKEN, G.D.C. e NIEUWSTADT, F.T.M.; Laminar-turbulent transition in pipe flow for Newtonian and non-Newtonian fluids. **J Fluid Mech**, vol. 377, p. 267-312, **1998**.

DUBIEF, Y.; WHITE, C.M.; TERRAPON, V. E.; SHAQFEH, E. S. G.; MOIN, P.; LELE, K.; On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows. **J. Fluid Mech**, vol. 514, p. 271-280, **2004**.

ELBING, B.R.; WINKEL, E.S.; SOLOMON, M.J. Degradation of homogeneous polymer solutions in high shear turbulent pipe flow. **Exp. Fluids**, vol. 47, p. 1033-1044, **2009**.

FABULA, A.G.; Fire-fighting benefits of polymeric friction reduction. **Trans ASME J Basic Eng**, vol. 93 (3) p. 453-455, **1971**.

FLORY, P.J.; Principles of polymer chemistry. **Ithaca, NY, Cornell University Press**, **1971**.

FOWKES, R.S.; WANCHECK, G.A.; Materials handling research: Hydraulic transportation of coarse solids, **U. S. Bureau of Mines, Report of investigation**, 7283, p. 36, **1969**.

FOX, R.W.; McDONALD, A.T.; Introdução à mecânica dos fluidos. **Ed. LTC**, 4ª edição, **1998**.

FRENKEL, J.; Orientation and rupture of linear macromolecules in dilute solutions under the influence of viscous flow. **Acta Physicochim USSR**, vol. 19 p. 51-76, **1944**.

GARREPALLY, S.; JOUENNE, S.; OLMSTED, P.D.; LEQUEUX, F.; Scission of flexible polymers in contraction flow: Predicting the effects of multiple passages. **J. Rheology**, vol. 64, p. 601, **2020**.

GRANDBOIS, M.; BEYER, M.; RIEF, M.; CLAUSEN-SCHAUMANN, H. e GAUB, H.E.; How strong is a covalente bond. **Science**, vol. 283 (5408), p. 1727-1730, **1999**.

GREENE, H.L.; MOSTARDI, R.F.; NOKES, R.F.; Effects of drag reducing polymers on initiation of atherosclerosis. **Polym Eng Sci**, vol. 20 (7) p. 20-449, **1980**.

GUPTA, V.K.; SURESHKUMAR, R. e KHOMAMI, B.; Polymer chain dynamics in Newtonian and viscoelastic turbulent channel flows. **Phys Fluids**, vol. 16, p. 1546-1566, **2004**.

GYR, A.; TSINOBER, T.; On the rheological nature of drag reduction phenomena. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 73, p. 153-162, **1995**.

HADRI, F.; BESQ, A; GUILLOU, S. e MAKHLOUF, R.; Temperature and concentration influence on drag reduction of very low concentrated ctac/nasal aqueous solution in turbulent pipe flow. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 166, p. 326-331, **2011**.

HARRINGTON, R.E.; ZIMM, B.H.; Degradation of polymers by controlled hydrodynamic shear. **J. Phys. Chem.**, vol. 69, p. 161-175, **1965**.

HEROD, J.E.; TIEDERMAN, W.G.; Drag reduction in dredge-spoil pipe flow. **J. Hydraulics Div.**, vol. 100 (12), p. 1863-1866, **1974**.

HORN, A.F.; MERRIL, W. Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow. **Nature**, vol. 312, p. 140-141. **1984**.

HOYT, J.W.; Blood transfusion fluids having reduced turbulent friction properties. **US Patent 3590124**, June 29, **1971**.

HUNSTON, D.L. e ZAKIN, J.L.; Flow-assisted degradation in dilute polystyrene solutions. **Polym. Eng. Sci.**, vol. 20, p. 517, **1980**.

ISLAM, M.T.; VANAPALLI, S.A. e SOLOMON, M.J.; Inertial Effects on Polymer Chain Scission in Planar Elongational Cross-Slot Flow. **Macromolecules**, vol. 37, p. 1023-1030, **2004**.

KALASHNIKOV, V.N.; Degradation accompanying turbulent drag reduction by polymer additives. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 103, p. 105, **2002**.

KAMENEVA, M.V.; WU, Z.J.; URAYSH, A.; REPKO, B.; LITWAK, K.N.; BILLIAR, T.R.; FINK, M.P.; SIMMONS, R.L.; Blood soluble drag-reducing polymer prevent lethality from hemorrhagic shock in acute animal experiments. **Biorheology**, vol. 41 (1), p. 53-64, **2004**.

KAWAGUCHI, S.; IMAIT, G.; SUZUKI, J.; MIYAHARA, A.; KITANOLL, T.; ITO, K.; Aqueous solution properties of oligoand poly(ethylene oxide) by static light scattering and intrinsic viscosity. **Polymer**, vol. 38 (12), p. 2885-2891, **1997**.

KELL, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C: correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature Scale. **Journal of Chemical and Engineering Data**, vol. 20 (1), p. 97-105, **1975**.

KELLER, A.; ODELL, J. A. The extensibility of macromolecules in solution; a new focus for macromolecular science. **Colloid and Polymer Science**, vol. 263, p. 181-201. **1985**.

KIM, C.A.; KIM, J.T.; LEE, K.; CHOI, H.J. e JHON, M.S.; Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow. **Polymer**, vol. 41, p. 7611, **2000**.

KULICKE, W.M.; CLASEN, C.; Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes. **Springer Laboratory, Universitat Hamburg**, Hamburg, Germany, **2004**.

LARSON, R.G.; The structure and rheology of complex fluids. **Oxford University Press**, New York, **1999**.

LARSON, R.G.; Analysis of polymer drag reduction on a flat plate, **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 111, p. 229-250, **2003**.

LEE, K.; KIM, C.; LIM, S.T.; KWON, D.H.; CHOI, H.J.; JHON, M.S.; Mechanical degradation of polyisobutylene under turbulent flow. **Colloid Polym Sci**, vol. 280, p. 779-782, **2002**.

LESCARBOURA, J.A.; WHAL, H.H.; The effect of viscosity on drag reducer performance in oil pipelines. **Society of Petroleum Engineers of Aime**, paper number SPE 3691, p. 1-8, **1971**.

LEVINTHAL, C.; DAVISON, P.F.; Degradation of deoxyribonucleic acid under hydrodynamic shearing forces. **J. Molecular Biology**, vol. 3, p. 674-683. **1961**.

LUMLEY, J.L.; "Drag reduction by additives". **Annual Review of Fluid Mechanics**, vol. 1, p. 367-384, **1969**.

LUMLEY, J.L.; Drag reduction in turbulent flow by polymer additives. **Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews**, vol. 7, p. 263-290, **1973**.

MOSTARDI, R.A.; GREENE, H.L.; NOKES, R.F.; THOMAS, L.C.; LUE, T.; The effect of drag-reducing agents on stenotic flow disturbances in dogs. **Biorheology**, vol. 13, p. 137-141, **1976**.

MOUSSA, T.; TIU, C.; Factors affecting polymer degradation in turbulent pipe flow. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, p. 1681-1692, **1994**.

NAKKEN, T.; TANDE, M. e ELGSAETER, A.; Measurements of polymer induced drag reduction and polymer scission in Taylor flow using standard double-gap sample holders with axial symmetry. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 97, p. 1, **2001**.

NGHE, P.; TABELING, P.; AJDARI, A.; Flow-induced polymer degradation probed by a high throughput microfluidic set-up. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.** vol. 165 (7-8), p. 313-322, **2010**.

NGUYEN, T.Q.; KAUSCH, H.H.; Mechano-chemical degradation of polymer solution in capillary flow: Laminar and turbulent regime. **Chimia**, vol. 40, p. 129, **1986**.

NGUYEN, T.Q.; e KAUSCH, H. H.; Chain scission in transient extensional flow kinetics and molecular weight dependence. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, vol. 30, p. 125, **1988**.

NGUYEN, T.Q.; KAUSCH, H.H. Mechanochemical degradation in transient elongational flow. **Advances in Polymer Science**, vol. 100, p. 73-182. **1992**.

ODELL, J.A.; KELLER, A.; Flow-induced chain fraction of isolated linear macromolecules in solution, **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.** vol. 24 p. 1889-1916, **1986**.

ODELL, J.A.; MULLER, A.J.; NARH, K.A.; KELLER, A.; Degradação de soluções de polímeros em escoamentos extensionais. **Macromolecules**, vol. 23, p. 3092-3103. **1990**.

ODELL, J.A.; TAYLOR, M.A.; Dynamics and thermomechanical stability of DNA in solution. **Biopolymers**, vol. 34, p. 1483, **1994**.

PATERSON, R.W.; ABERNATHY, F.H.; Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions. **J. Fluid Mech**, vol. 43, p. 689-710, **1970**.

PEREIRA, A.S.; SOARES, E.J.; Polymer degradation of dilute solutions in turbulent drag reducing flows in a cylindrical double gap rheometer device. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, vol. 179, p. 9-22, **2012**.

PEREIRA, A.S.; ANDRADE, R.M.; SOARES, E.J.; Drag reduction induced by flexible and rigid molecules in a turbulent flow into a rotating cylindrical double gap device: Comparison between poly (ethylene oxide), polyacrylamide, and xanthan gum. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 202, p. 72-87, **2013**.

PEREIRA, A.S.; MOMPEAN, G.; THAIS, L.; SOARES, E.J.; Transient aspects of drag reducing plane couette flows. **J. Non-Newt. Fluid Mech**, vol. 241, p. 60-69, **2017**.

PEREIRA, A.S.; MONPEAN, G.; THAIS, L.; SOARES, E.J.; THOMPSON, R.L.; Active and hibernating turbulence in drag reducing plane couette flows. **Phys. Rev. Fluids**, vol. 2, p. 84605, **2017**.

PEREIRA, A.S.; MOMPEAN, G.; THOMPSON, R.L.; SOARES, E.J.; Elliptical, parabolic, and hyperbolic exchanges of energy in drag reducing plane couette flows. **Phys. Fluids**, vol. 29, p. 115106-21, **2017**.

PTASINSKI, P.K.; NIEUWSTADT, F.T.M.; VAN DEN BRULE, B.H.A.A. e HULSEN, M.A.; Experiments in turbulent pipe flow with polymer additives at maximum drag reduction. **Flow Turbul Combust**, vol. 66 (2), p. 159-182, **2001**.

RABIN, Y. J.; On the mechanism of stretching and breaking of polymers in elongational flows. **Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 30, p. 119, **1988**.

REESE, H.R.; ZIMM, B.H.; Fracture of polymer chains in extensional flow: Experiments with DNA, and a molecular-dynamics simulation. **The J. Chem. Phys.**, vol. 92, p. 2650, **1990**.

ROBINSON, G.; ROSS-MURPHY, S.B.; MORRIS, E.R. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility, and dynamic solution properties of guar galactomannan. **Carbohydrate Research**, vol. 107, p. 17-32, **1982**.

ROTHENBERG, M.A.; CHAPMAN, C.F.; Dictionary of Medical Terms - Barron's Medical Guides. **Barron's Print Magazine**, USA: Barron's, **2006**.

RYSKIN, G.J.; Calculation of the effect of polymer additive in a converging flow. **J. Fluid Mech.**, vol. 178, p. 423, **1987**.

SANDOVAL, G.A.B.; SOARES, E.J.; Effect of combined polymers on the loss of efficiency caused by mechanical degradation in drag reducing flows through straight tubes. **Rheologica Acta** (Print), vol. 55, p. 559-569, **2016**.

SANTOS, W.R.; CASER, E.S.; SOARES, E.J.; SIQUEIRA, R.N.; Drag reduction in turbulent flows by diutan gum: A very stable natural drag reducer. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 276, p. 104223, **2020**.

SCRIVENER, O.; BERNER, C.; CRESSELY, R.; HOCQUART, R.; SELLIN, R.; VLACHOS, N.S.J. Dynamical behaviour of drag-reducing polymer solutions. **Non-Newtonian Fluid Mech.**, vol. 5, p. 475, **1979**.

SEDOV, L.I.; IOSELEVICH, V.A.; PILIPENKO, V.N. e VASETSKAYA, N.G.; Turbulent diffusion and degradation of polymer molecules in a pipe and boundary layer. **J. Fluid Mech.**, vol. 94, p. 561-576, **1979**.

SELLIN, R.H.J.; HOYT, J.W.; POLIERT, J.; SCRIVENER, O.; The effect of drag reducing additives on fluid flows and there industrial applications part ii: present applications and futures proposals. **Journal of Hydraulic Research**, vol. 20, p. 235-292, **1982**.

SINGH, R.P.; SINGH, J; DESHMUKH, S.R.; KUMAR, A.; The effect of grafted and ungrafted guar gum on turbulent flow of water and on hydraulic conductivity of soil, **IUTAM Symposium on the Influence of Polymer Additives on Velocity and Temperature Fields**, p. 131-139, **1985**.

SOARES, E.J.; Review of mechanical degradation and de-aggregation of drag reducing polymers in turbulent flows. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, vol. 276, p. 104225, **2020**.

SOARES, E.J.; SANDOVAL, G.A.B.; SILVA, L.A.S.; PEREIRA, A.S.; SILVA, R.T.; THOMAZ, F.; Loss of efficiency of polymeric drag reducers induced by high Reynolds number flows in tubes with imposed pressure. **Physics of Fluids**, vol. 27, p. 125105-23, **2015**.

SURESHKUMAR, R.; BERIS, A.N.; HANDLER, R.A.; Direct numerical simulation of viscoelastic turbulent channel flow of a polymer solution. **Phys. Fluids**, vol. 9, p. 743-755, **1997**.

TABOR, M.; DE GENNES, P.G.; A cascade theory of drag reduction, **Europhysics Letter**, vol. 2 (7), p. 519-522, **1986**.

TERRAPON, V.E; DUBIEF, Y.; MOIN, P.; SHAQFEH, E.S.G.; LELE, S.K.; Simulated polymer stretch in a turbulent flow using brownian dynamics. **J. Fluid Mech**, vol. 504, p. 67-71, **2004**.

TOMS, B.A.; Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large reynolds numbers. **Proceedings of the International Congress of Rheology, Holland, North-Holland, Amsterdam, Section II**, p. 135-141, **1948**.

THORSTENSON, Y.R.; HUNICKE-SMITH, S.P.; OEFNER, P.J.; An Automated Hydrodynamic Process for Controlled, Unbiased DNA Shearing. **Genome Research**, vol. 8, p. 848-855. **1998**.

TSANG, H.Y.; JAMES, D.F.; Reduction of secondary motion in curved tubes by polymer additives. **Journal of Rheology**, vol. 24 (5), p. 589-601, **1980**.

VANAPALLI, S.A.; ISLAM, M.T.; SOLOMON, M.J.; Scission-induced bounds on maximum polymer drag reduction in turubulent flow. **Physics of Fluids**, vol. 17, p. 095108, **2005**.

VANAPALLI, S.A.; ISLAM, M.T.; SOLOMON, M.J.; Universal scaling for polymer chain scission in turbulence. **Physics of Fluids**, vol. 103 (45), p. 16660-16665, **2006**.

VIRK, P.S. e MOLLO-CHRISTENSEN, E.L.; The Toms phenomenon – turbulent pipe flow of dilute polymer solutions. **J. Fluid Mech.**, vol. 30, p. 305, **1967**.

VIRK, P.S.; Drag reduction fundamentals. **AIChE Journal**, vol. 21, p. 625-656, **1975**.

VLACHOGIANNIS, M.; LIBERATORE, M.W.; McHUGH, A.; HANRATTY, T.J.; Effectiveness of a drag reducing polymer: relation to molecular weight distribution and structuring. **Phys Fluids**, vol. 15, p. 3786-3794, **2003**.

WARHOLIC, M.D.; MASSAH, H.; HANRATTY, T.J.; Influence of drag-reducing polymers on turbulence: effects of Reynolds number, concentration and mixing. **Exp. Fluids**, vol. 27, p. 461-472, **1999**.

WETMUR, J.G., DAVIDSON, N.; Kinetics of renaturation of DNA. **J. Molecular Biology**, vol. 31, p. 349-370. **1968**.

WHITE, C.M.; MUNGAL, M.G.; Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives. **Annual Review of Fluid Mechanics**, vol. 40, p. 235-256, **2008**.

XI, L.; GRAHAM, M.D.; Active and hibernating turbulence in minimal channel flow of Newtonian and polymeric fluids. **Physical Review Letters**, vol. 104, p. 218301-4, **2010**.

YASUDA, K.Y.; ARMSTRONG, R.C.; COHEN, R.E.; Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. **Rheologica Acta**, vol. 20, p. 163-178, **1981**.

ZHI-QINQ, W.; Study on correction coefficients of laminar and turbulent entrance region effect in round pipe. **Applied Mathematical Mechanics**, vol. 3, p. 433, **1982**.

APÊNDICE 1 – VALORES PRECISOS DAS CONSTANTES DE AJUSTE DO MODELO MATEMÁTICO PARA CÁLCULO DE DR.

O modelo matemático apresentado na Seção 3.3 está ajustado com parâmetros aproximados. As Equações 3.3, 3.4 e 3.5 são rescritas a seguir com os parâmetros de ajustes mais precisos, com o objetivo que se possa reproduzir ou comparar corretamente os resultados apresentados nas Figuras 23, 24 e 26 a 30.

$$DR_{max} = 70,003[1 - \exp(-0,0184(M_v - 0,2)^{1,232}c^{0,560})] \quad . \quad (3.3)$$

$$DR = \frac{70,003[1 - \exp(-0,0184M_{v,mod}^{1,232}c^{0,560})]}{1 + \frac{591,1}{c^{1,0336}}\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{1,595}(1 - e^{-0,0247N_p})} \quad . \quad (3.4)$$

$$M_{v,mod} = 1 + \frac{M_v - 0,2}{e^{N_p(D_1/D_2 - 1)/10}} \quad . \quad (3.5)$$

APÊNDICE 2 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DOS EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS DA BANCADA

Vaso de pressão:

Fabricante: Engetank.

Volume: 350 litros.

Material do casco: aço carbono AS-36

Espessura do casco: 4,75 mm.

Pressão máxima de trabalho admitida (PMTA): 8,70 kgf/cm².

Bocal de inspeção: bocal oblongo 230 x 300 mm.

Total de bocais: 10.

Compressor:

Fabricante: Schulz.

Modelo: MSV 12/175 tipo odontológico (isento de óleo).

Unidade compressora: 1 estágio, dois compressores em paralelo.

Volume do reservatório: 178 litros.

Deslocamento volumétrico teórico: 340 L/min.

Pressão de trabalho: entre 5,5 8,3 bar.

Motores: 2 motores de 1 hp cada.

Tensão de alimentação: 220V, monofásico.

Bomba:

Fabricante: Dancor.

Modelo: CAM-W6C.

Tipo: centrífuga (único estágio).

Rotação máxima: 3450 rpm.

Potência elétrica: 1,5 cv.

Diâmetro do Rotor: 145 mm.

Inversor de frequência:

Fabricante: Weg.

Modelo: CFW 08.

Faixa de potência: 0,25 a 20 cv.

Resolução de frequência: 0,01 Hz para frequência de até 100 Hz e 0,1 Hz para frequências maiores que 99,99 Hz.

Conexões: quatro entradas digitais, uma entrada analógica e uma saída de relé (contato reversivo).

Medidor de vazão:

Fabricante: Emerson Progress Management.

Modelo: Rosemount 8732.

Tipo: Eletromagnético (não intrusivo no escoamento).

Faixa de medição: 0,01 a 12 m/s (sinal de 4 a 20 mA).

Condutividade mínima exigida do fluido: 5 microSiemens/cm.

Temperatura de operação: -50 a 74 °C.

Damping: ajustável entre 0 e 256 s.

Precisão: 0,5%.

Transmissores de pressão:

Fabricante: Warme.

Modelo: WTP-4010.

Tipo de sensor: piezo-resistivo.

Faixa de medição: 0 a 5 bar (4 a 20 mA).

Fluido de trabalho: água e água do mar.

Temperatura de operação: 10 a 90 °C.

Ajuste interno: Zero/Span.

Rosca: ¼" BSP.

Fornecido com certificado de calibração RBC – Inmetro.

Termopares:

Fabricante: Iope.

Tipo: J (ferro/cobre-níquel).

Temperatura de operação: -40 a 750°C.

Obs.: adequado para o uso no vácuo, em atmosferas oxidantes, redutoras e inertes. Dois termopares no vaso de pressão, um no início e um no final da seção de teste.

Placa de aquisição de dados de temperatura:

Fabricante: National Instruments.

Entrada: módulo de entrada analógica para termopar NI 9211 (PN 198864C-01L).

Canais: 4 canais de 80 milivolts.

Resolução: 24 bits.

Amostragem de sinais: 14 amostras.

Rack: com conexão USB CDAQ-9171 (PN 195724C-01L).

Placa de aquisição de dados de pressão e vazão:

Fabricante: National Instruments.

Entrada: módulo de aquisição de dados NI USB-6008 (PN 191039D-02L).

Conexão ao computador: cabo USB (PN 192256A-01).

Resolução: 12 bits.

Amostragem de sinais: 10.000 amostras.