

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

**ESTUDOS DA REDUÇÃO DO ATRITO
HIDRODINÂMICO DE SOLUÇÕES DE
POLIELETRÓLITOS ATRAVÉS DE IMAGENS DE
IMPACTO DE GOTAS**

Vanessa Cristina Bizotto

Orientador

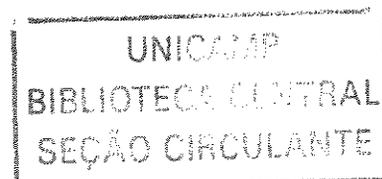
Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Co-orientador

Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli de Oliveira

Campinas

2004



B554e
 EX
 MBO BC/ 65245
 IC 16.000.86.05
 D 1
 CO 11.00
 A 17.0.05
 :PD -
 ib.id. 361270

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

B554e

Bizotto, Vanessa Cristina.

Estudos da redução do atrito hidrodinâmico de soluções de polieletrólitos através de imagens de impacto de gotas. / Vanessa Cristina Bizotto. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Co-orientador: Marcelo Ganzarolli de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polieletrólitos. 2. Splash. 3. Redução de atrito.
 I. Sabadini, Edvaldo. II. Oliveira, Marcelo Ganzarolli de. III. Universidade Estadual de Campinas.
 IV. Título.

*Para meus pais Neuza e Ernesto,
meus avós Araci e Ulysses,
minhas irmãs Paula e Carla
e ao amado Alessandro,
Com todo carinho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- a Deus pela saúde e apoio espiritual;
- a toda minha família e ao Alessandro pela paciência e compreensão;
- a amiga Melissa pelas sugestões e discussões, pelas conversas e desabafos;
- ao Professor Edvaldo Sabadini pela orientação e por ter acreditado em mim;
- aos amigos do Lab. I-114: Priscilla, Fernanda, Evandro, Rogério, Laís, Luciana, Rodrigo, Anna, Amedea, Regiane, Mika, Juliana;
- ao Professor Marcelo Ganzarolli de Oliveira;
- as Oficinas Mecânica e Mecânica Fina e a Oficina da Vidraria do Instituto de Química;
- ao Professor Tom Zé (FEA) pela utilização do densímetro;
- ao Instituto de Química e a Unicamp;
- a CAPES pelo apoio financeiro.

Vanessa Cristina Bizotto

28/12/1979, solteira

Avenida Engº. Giani Palenga, 370 - Parque Industrial – Itu/SP, CEP: 13309-660

Tel: (11) 4024-2448 / (11) 9543-5313

E-mail: vanessa.bizotto@ig.com.br / vbizotto@iqm.unicamp.br

Formação Acadêmica

- Mestre em Química - Universidade Estadual de Campinas (2002-2004).
- Licenciatura em Química – Universidade Estadual de Campinas (1998-2003).
- Bacharelado em Química – Universidade Estadual de Campinas (1998-2001).

Congressos

- Bizotto V. C., Alkschbirs M. I., Sabadini E., “*Study of drag reduction in polymer solution using images of drop impact*”, 11th International Conference on Surface and Colloid Science, Foz do Iguaçu-PR (09/2003).
- Bizotto V. C., Sabadini E., de Oliveira M. G., “*Flexibilidade da cadeia polimérica no fenômeno de redução de atrito: estudos do impacto de gotas com soluções de poli(ácido acrílico)*”, 26º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (05/2003).

Publicações

- Bizotto V. C., Alkschbirs M. I., Sabadini E., “The study of polymer flexibility on the drag reduction by droplet impact”, (em preparação).

Atividades Acadêmicas

- Participação na Jornada de Reologia, realizada no Instituto de Química – USP, São Paulo, (16/09/2003).
- Participação no Programa de Estágio Docente para a turma de graduação em Química – (02/2003 a 06/2003).

- Bizotto V. C.; *et al.*, “A Química que consumimos”, III Encontro de Estudantes de Graduação dos Cursos de Formação de Professores da Unicamp, Campinas, (30/11/2002).
- Desenvolvimento do projeto de iniciação científica na área de Físico-Química: “Estudo Cinético e Calorimétrico do Transporte de Espécies Químicas em Tempo Real através de Membranas Líquidas Hidrofóbicas”, (07/1999 a 07/2000), financiamento Bolsa SAE-UNICAMP.

Prêmios

- Prêmio Lavoisier – melhor aluna do curso de licenciatura em Química (1998-2003) da Universidade Estadual de Campinas, conferido pelo Conselho Regional de Química IV Região.

Língua Estrangeira

- Inglês – conhecimentos básicos.

Informática

- Windows 98, Office, editores de texto e planilha, Internet.

Outros

- Matéria publicada na Folha de São Paulo (02/02/2004): “Gota ‘batizada’ melhora transporte”.
- Matéria publicada no Jornal da Unicamp (01/12/2003): “Os impactos do ‘splash’”.

RESUMO

ESTUDOS DA REDUÇÃO DO ATRITO HIDRODINÂMICO DE SOLUÇÕES DE POLIELETRÓLITOS ATRAVÉS DE IMAGENS DE IMPACTO DE GOTAS

O “splash” é definido como sendo o conjunto dos processos que ocorrem no impacto de gotas contra superfícies líquidas. Após o impacto, ocorre a formação das estruturas da coroa, da cavidade e subseqüentemente do jato Rayleigh. A presença de pequenas quantidades de polímero de elevada massa molecular altera a morfologia das estruturas formadas. Quando esta solução é submetida a um regime de escoamento turbulento ocorre o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico, que pode ser quantificado através da relação entre as alturas dos jatos do solvente puro e da solução polimérica. “Splash” em soluções aquosas de polieletrólitos como PAM, PAA e co-PAM-PAA, cujas propriedades permitem a variação da flexibilidade da cadeia e do raio de giração por mudanças no pH e na força iônica da solução, foi estudado neste Trabalho. Os resultados obtidos são discutidos considerando os modelos moleculares sobre a redução de atrito hidrodinâmico em soluções poliméricas.

ABSTRACT

Studies of Drag Reduction in Polyelectrolyte Solutions based on Images of Impact Drops

Splash is known as the process involved in a drop impact against a liquid surface. After the impact a crown-like and a cavity structures are formed as a result of the liquid deformation. Subsequently, a liquid column named Rayleigh jet arises from the collapse of the crown and the cavity. The presence of very small amount of high molecular weight polymers leads to changes on the morphologies of the splash. Polymeric solutions submitted to a turbulent flow results in high levels of drag reduction. The levels of drag reduction can be measured through the ratio between the height of the polymeric solution jet and the pure solvent. Splash in polyelectrolyte aqueous solutions as PAM, PAA e co-PAM-PAA, in which the chain flexibility and the gyration radius can be changed by changing the pH and ionic strength was studied in this work. The results have been discussed considering some molecular models that deal with the drag reduction phenomenon.

Índice

Capítulo 1. A Redução de Atrito Hidrodinâmico.....	1
1.1) Efeito Toms.....	1
1.2) Hidrodinâmica de Fluidos.....	6
1.2.1) Classificação dos Fluidos.....	6
1.2.2) Regimes de Escoamento.....	10
1.2.3) Modelos Moleculares para Redução de Atrito Hidrodinâmico.....	12
Capítulo 2. Impacto de Gotas contra Superfícies Líquidas.....	24
2.1) O Fenômeno do “Splash”.....	25
Capítulo 3. Polieletrólitos.....	38
3.1) Polieletrólitos em Geral.....	38
3.1.1) Poli(ácido acrílico), PAA.....	41
3.1.2) Poliacrilamida, PAM.....	42
3.1.3) Goma Arábica.....	45
Capítulo 4. Procedimento Experimental.....	47
4.1) Materiais.....	47
4.2) Métodos.....	47
4.2.A) Preparação das Soluções Utilizadas.....	47
4.2.B) Reprodutibilidade das Gotas.....	48
4.2.C) Aparato Experimental.....	49
4.2.C.1) Filmagem do Impacto de Gotas.....	51
4.2.C.2) Digitalização e Tratamento das Imagens.....	52
4.2.C.3) Medidas de Algumas Propriedades Físico-Químicas.....	53
Capítulo 5. Morfologia do “Splash”.....	54
5.1) Modificações Morfológicas Observadas na Visualização do “Splash” em Profundidade de 0,30 cm do Líquido Alvo.....	54

5.2) Modificações Morfológicas Observadas na Visualização do “Splash” em Profundidade de 0,16 cm do Líquido Alvo.....	61
5.3) Aspectos Energéticos do “Splash”.....	65
Capítulo 6. Estudos da Redução do Atrito Hidrodinâmico.....	69
6.1) Estudos com PAA.....	69
6.2) Estudos com PAM.....	78
6.3) Estudos com Goma Arábica.....	83
6.4) Redução de Atrito e o Modelo de Rouse-Zimm.....	84
Conclusões.....	87
Apêndice 1.....	88
Apêndice 2.....	89
Referências Bibliográficas.....	91

Lista de Símbolos

a	Tamanho da unidade monomérica
A	Área das placas
C	Concentração de macromoléculas
C_m	Concentração limite de cadeias poliméricas
$Co-PAM-PAA$	Co-polímero poli(acrilamida)-poli(ácido acrílico)
d	Profundidade do líquido alvo
E_d	Energia de impacto da gota
F	Força
F_1	Energia da mola
F_{el}	Energia livre por unidade de volume
g	Aceleração da gravidade
H_{Cr}	Altura da coroa
H_j	Altura do jato Rayleigh
H_p	Altura do jato Rayleigh para solução polimérica
H_s	Altura do jato Rayleigh para solvente
k	Modos de vibração
m	Massa da gota
MM	Massa molar
N	Número de meros
pK_a	Constante de acidez do ácido
PAA	Poli(ácido acrílico)
PAM	Poliacrilamida
PEO	Poli(óxido de etileno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)

R	Constante dos gases
R_{Cr}	Raio da coroa
R_d	Raio da gota
Re	Número de Reynolds
R_g	Raio de giração em repouso
\bar{R}_g	Raio de giração do estado distorcido
R_j	Raio do jato Rayleigh
RA	Redução de atrito hidrodinâmico
T	Temperatura
U_{Cr}	Energia total da coroa
U_{Cv}	Energia total da cavidade
U_j	Energia potencial do jato Rayleigh
v	Velocidade da gota
X	Distância entre as placas
Z	Eixo de referência

Símbolos Gregos

α	Grau de ionização
ε	Taxa de cisalhamento
ε_{crit}	Taxa de cisalhamento crítica
η	Viscosidade do líquido
η_s	Viscosidade do solvente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
κ	Dissipação de energia por unidade de massa
λ_k	Auto-valor
ρ	Densidade do líquido

σ	Tensão superficial do líquido
τ	Tempo de relaxação
τ_k	Tempo de relaxação do k-énésimo modo de vibração
τ_l	Mais longo tempo de relaxação de Zimm
ω	Elongação
ζ	Força por unidade de área

CAPÍTULO 1

A REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO

Neste Capítulo será abordado o comportamento de macromoléculas em solução que, quando submetidas a determinadas condições de escoamento, ocasionam o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico.

1.1) Efeito Toms

O fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico foi primeiramente estudado em 1946, por B. A. Toms, quando este analisava o mecanismo de degradação de soluções de poli(metil metacrilato) em monoclorobenzeno submetidas a escoamentos intensos. Ele verificou que a solução polimérica exigia um menor gradiente de pressão no tubo capilar do que o solvente puro. Tal fenômeno é frequentemente expresso como “Efeito Toms”, (Lumley, 1969; White & Hemmings, 1976; Andreis *et al.*, 1989) embora na literatura outras expressões também possam ser encontradas como efeito “não-Newtoniano”, “visco-elástico”, “Texas” ou efeito “Tom-Texas”, devido à contribuição dos pesquisadores do Texas nas operações de bombeamento de óleo. (Andreis *et al.*, 1989)

Desde 1883, entretanto, há indícios de relatos sobre o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico não compreendidos na época. Em estudos sobre a reprodutibilidade de bombas foram observadas variações de cerca de 10% na vazão produzida no bombeamento de água de reservatórios através de tubos. Atualmente, sabe-se que estes resultados podem ser atribuídos a pequenas quantidades de uma substância viscosa produzida por algas. (White & Hemmings, 1976)

Hoje, várias classes de substâncias são conhecidas como redutoras de atrito, dentre elas estão os polímeros sintéticos e biopolímeros, suspensão de fibras e partículas sólidas. (Andreis *et al.*, 1989; Cowan *et al.*, 2001) Alguns exemplos de tais sistemas são: suspensões de diferentes tipos de areia, borracha granulada e fibras naturais e sintéticas (25% de redução de atrito) (Sellin *et al.*, 1982); surfatantes catiônicos como brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e cloreto de oleil-bis(hidroxi)etilmetil-amônio comercialmente conhecido por Ethoquad, formam gigantescas estruturas macromoleculares que se assemelham a “vermes” (worm-like) quando substâncias do tipo salicilato são adicionadas à solução. A formação destas estruturas visco-elásticas é capaz de grandes reduções de atrito. (Wunderlich *et al.*, 1987; Cooper-White *et al.*, 2002) Os polímeros sintéticos e biopolímeros (como por exemplo: goma guar, carboximetilcelulose, goma xantana, hidroxietilcelulose, DNA, entre outros (Sellin *et al.*, 1982; Andreis *et al.*, 1989)) são os mais estudados pelo fato de serem mais eficazes na redução de atrito hidrodinâmico, sendo que os polímeros sintéticos são mais efetivos que os biopolímeros, atingindo níveis de redução de atrito da ordem de 65% para PAM e PEO, como pode ser observado na Figura 1. (Andreis *et al.*, 1989)

Para que haja uma maior eficácia da redução de atrito hidrodinâmico, é necessário que a estrutura polimérica seja linear, flexível, solúvel no solvente e de elevada massa molecular (da ordem de 10^6). Outros fatores, como raio de giração, polidispersidade da amostra, associações intra e intercadeia e a natureza do solvente, também afetam o rendimento da redução de atrito hidrodinâmico. (White & Hemmings, 1976; Morgan & McCormick, 1990) Para um dado sistema polímero/solvente, uma combinação específica de condições de escoamento, massa molecular e concentração do polímero

fornece um máximo de redução de atrito hidrodinâmico. (Morgan & McCormick, 1990)

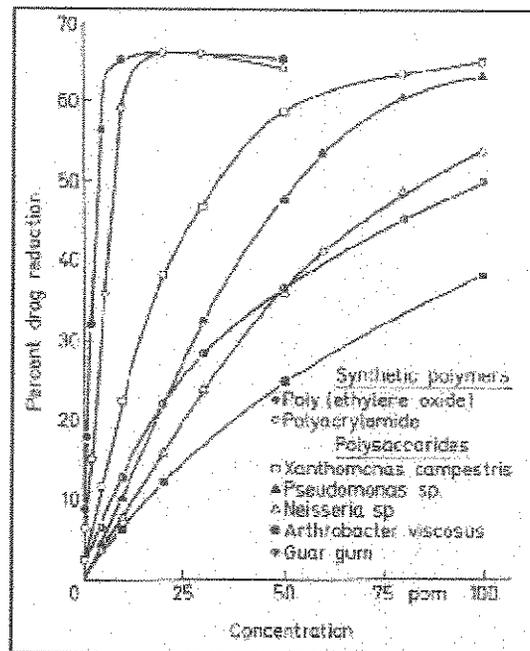


Figura 1. Eficácia na redução do atrito de polímeros sintéticos e biopolímeros. (Andreis *et al.*, 1989)

Na literatura, os estudos de redução de atrito são feitos em função do torque medido em reômetros rotacionais (Choi *et al.*, 2000; Cowan *et al.*, 2001) ou em reômetros de fluxo compostos por tubos capilares que possuem transdutores de pressão que permitem medir diferenças de pressão. (Hoyt, 1966; Bailey & Kolesve, 1976) No primeiro caso, é medido e comparado o torque necessário que deve ser aplicado ao disco do reômetro de forma a manter uma certa velocidade para o solvente e a solução de interesse.

Uma ilustração do reômetro de fluxo utilizado para medidas de pressão em tubos circulares pode ser observada na Figura 2. As soluções são introduzidas individualmente através da seringa, sendo então impulsionadas

mecanicamente a uma dada taxa de escoamento constante. A diferença de pressão realizada pelo fluido nas paredes do tubo entre os pontos marcados é medida, e a redução de atrito obtida. (Hoyt, 1966; Bailey & Kolesve, 1976)

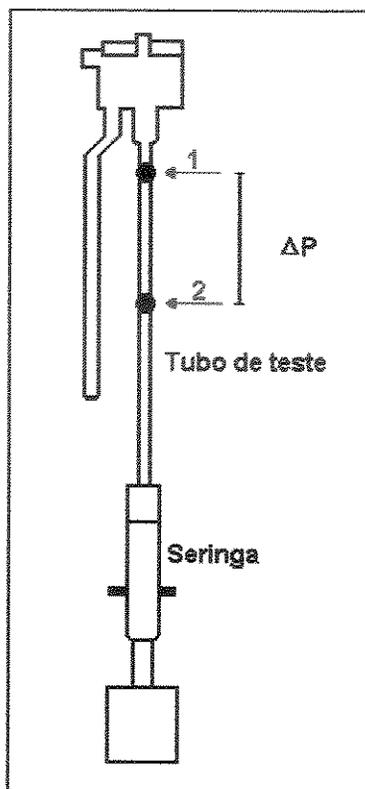


Figura 2. Esquema do reômetro de fluxo utilizado para medidas de redução de atrito em tubos circulares através da diferença de pressão. (Bailey & Kolesve, 1976)

A redução de atrito hidrodinâmico está intrinsecamente relacionada à hidrodinâmica das macromoléculas, quando submetidas em determinadas condições de escoamento.

Devido às suas diversas aplicações práticas, o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico tem sido bastante estudado em sistemas de aquecimento e resfriamento de circuitos, em sistemas biomédicos (Choi *et al.*, 2000) e no

recobrimento de cascos de navios e de torpedos. (Morgan & McCormick, 1990) A aplicação da redução de atrito em sistemas de bombeamento de óleo é um exemplo significativo, utilizado em grande escala devido à economia de energia: é possível transportar óleo bruto por um oleoduto que corta o Alasca (liga a Baía de Prudhoe e Valdez) numa extensão de 1287 km (Figura 3). (Andreis *et al.*, 1989)

As aplicações em grande escala são limitadas devido à sensibilidade dos polímeros a degradação química, térmica ou mecânica. (Andreis *et al.*, 1989) Por isso, se faz necessária a reaplicação da solução polimérica em determinadas distâncias.

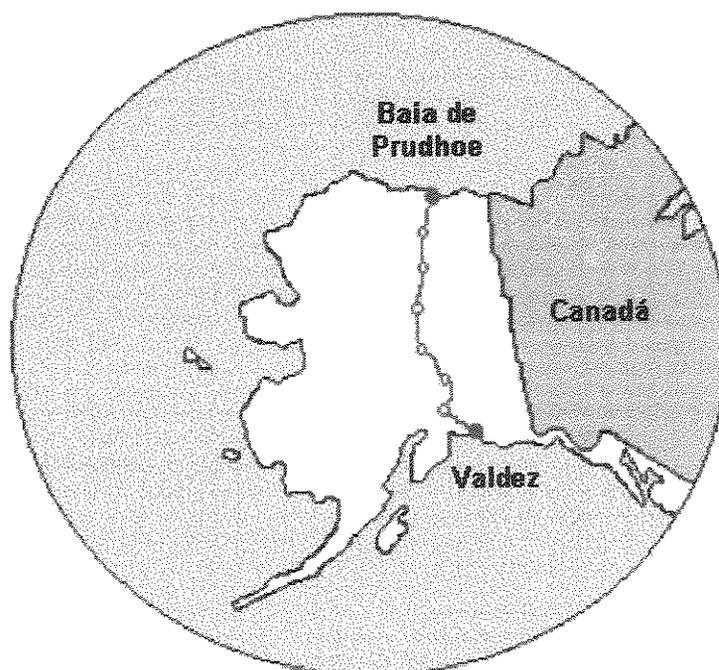


Figura 3. Mapa em que está representado o oleoduto do Alasca. O polímero é injetado a cada 100 km em concentrações de 5-25 ppm. (Andreis *et al.*, 1989)

Uma outra importante aplicação da redução de atrito é na extinção de incêndios. (Figueredo, 1997) Especificamente PEO já tem sido utilizado para

este fim pelos bombeiros de Nova York, resultando em cerca de 80% de redução de resistência a fricção da água nas mangueiras de extinção de incêndio, fazendo com que o jato da solução polimérica tenha um maior alcance em relação ao da água apenas (Figura 4). Pode-se observar também que o jato da solução polimérica, ao sair da mangueira, é mais coerente do que o jato de água. (Bailey & Kolesve, 1976)

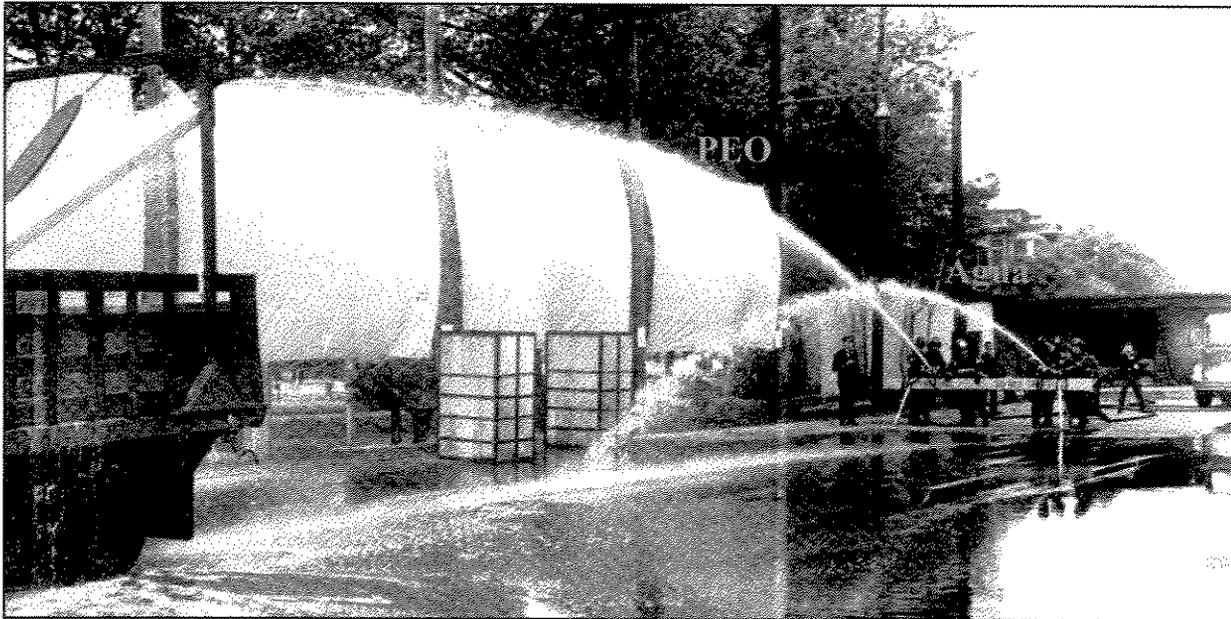


Figura 4. Fotografia mostrando um ensaio do corpo de bombeiros sobre o maior alcance do jato de solução de PEO (30 ppm) em relação à água pura. (Bailey & Kolesve, 1976)

1.2) Hidrodinâmica de Fluidos

1.2.1) Classificação dos Fluidos

Em 1678, Robert Hooke desenvolveu sua “Verdadeira Teoria da Elasticidade”, na qual propunha que “a força de uma mola está na mesma

proporção com a deformação dela”. Isto forma a premissa básica da teoria clássica da elasticidade. (Barnes *et al.*, 1989)

Por outro lado, Isaac Newton, nove anos mais tarde (1687), deu atenção aos fluidos e, na publicação de “*Principia*”, apresentou a seguinte hipótese associada com um simples escoamento de cisalhamento constante (Figura 5): “a resistência resultante do atrito de partes do fluido é proporcional à velocidade com a qual partes do fluido estão separadas umas das outras”. (Barnes *et al.*, 1989)

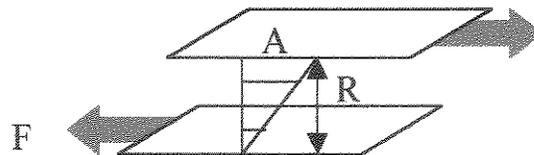


Figura 5. Duas placas paralelas de área A , separadas de uma distância R pelo fluido cisalhado. A placa superior se move com velocidade relativa V .

O atrito resultante gerado do escoamento do fluido é chamado de viscosidade, também conhecido por fricção interna e é uma medida da resistência ao escoamento. (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994; Lucas *et al.*, 2001)

A força por unidade de área necessária para produzir o movimento é F/A , representada por ζ , e proporcional ao gradiente de velocidade (ou taxa de cisalhamento, ε) V/R . A constante de proporcionalidade η é denominada de coeficiente de viscosidade, definida a uma dada temperatura e pressão (Equação 1): (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994; Goodwin & Hughes, 2000)

$$\zeta = \eta\varepsilon \quad (1)$$

Fluidos cuja viscosidade independe da taxa de cisalhamento (Equação 1) são denominados de fluidos Newtonianos (Figura 6, curva 1). (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994; Lucas *et al.*, 2001) Exemplos de tais fluidos são: água, óleos minerais, glicerina, ar, etc. (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994)

Para um simples fluido cisalhado, a força imposta (ζ) resulta em escoamento. Em contraste, para um sólido Hookeano, a força imposta resulta numa deformação instantânea. (Barnes *et al.*, 1989)

Há fluidos que, quando submetidos a uma força, apresentam resposta elástica Hookeana e comportamento viscoso Newtoniano, sendo denominados de visco-elásticos. (Barnes *et al.*, 1989; Goodwin & Hughes, 2000) Tal comportamento é observado quando o tempo de relaxação característico do material e o tempo da deformação imposta são suficientemente próximos. (Hershey & Zakin, 1967)

Fluidos cujo comportamento não podem ser descritos pela Equação 1 são denominados de fluidos não-Newtonianos, ou seja, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento, (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994; Lucas *et al.*, 2001) sendo que tais fluidos podem ou não possuir propriedades visco-elásticas: todos os fluidos visco-elásticos são não-newtonianos, mas nem todos os fluidos não-newtonianos são visco-elásticos. (Barnes *et al.*, 1989) Assim, os fluidos não-Newtonianos podem ser classificados também como puramente viscosos (não redutores de atrito) e visco-elásticos (redutores de atrito). (Hershey & Zakin, 1967)

Dependendo da resposta da viscosidade com a taxa de cisalhamento, os fluidos não-Newtonianos podem ser divididos em fluidos pseudoplásticos, dilatantes e plásticos de Bingham (Figura 6). (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994)

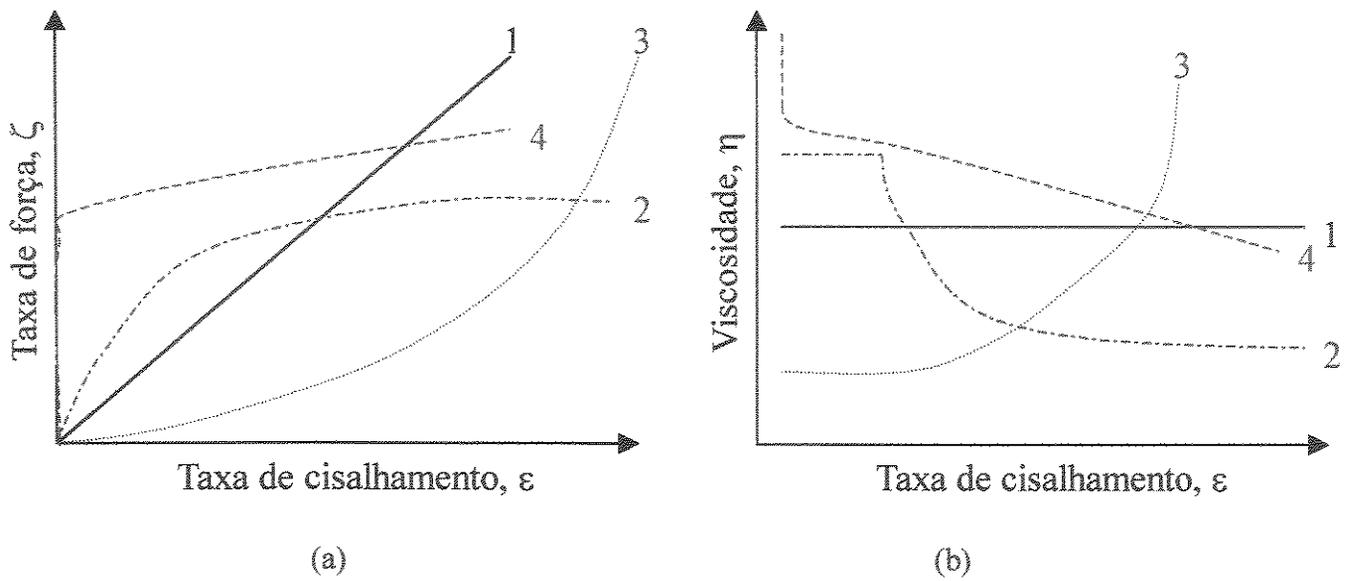


Figura 6. a) Comportamento genérico de fluidos em função da taxa de cisalhamento; b) Resposta da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. (Schramm, 1994)

Fluidos pseudoplásticos (Figura 6, curva 2) têm sua viscosidade reduzida, a partir de uma taxa de cisalhamento crítica, sendo tal comportamento conhecido também como tensão de afinamento (“shear-thinning”). Exemplos de tais materiais são as emulsões, suspensões e dispersões. Por outro lado, fluidos que apresentam um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento são denominados de dilatantes (Figura 6, curva 3) ou conhecidos também como “shear-thickening”. Tal comportamento é encontrado em suspensões altamente concentradas, em que partículas sólidas tais como emulsão de PVC é misturada em líquidos plastificantes. Plásticos de Bingham (Figura 6, curva 4) não fluem até uma força crítica ser sobreposta e não há uma região Newtoniana neste caso. (Barnes *et al.*, 1989; Schramm, 1994)

A propriedade visco-elástica das soluções poliméricas, classificadas como fluidos não-Newtonianos, só pode ser observada em determinadas condições de escoamento, ou seja, a partir de uma taxa de cisalhamento crítica, $\dot{\epsilon}_{crit}$.

1.2.2) Regimes de Escoamento

Durante o escoamento, as moléculas que estão expostas a um gradiente de velocidade colidem entre si, causando uma fricção interna, dificultando o escoamento. Para polímeros, a resistência ao escoamento (viscosidade) é muito maior devido ao tamanho das cadeias e ao enovelamento entre elas. A natureza da viscosidade das soluções poliméricas está intrinsecamente relacionada ao movimento da macromolécula em solução. (Lucas *et al.*, 2001)

O escoamento das macromoléculas em solução pode ocorrer através de dois regimes: laminar e turbulento.

Num regime de escoamento laminar, o escoamento ocorre através do deslizamento de placas paralelas onde são observados apenas movimentos de rotação e translação da macromolécula. (Lucas *et al.*, 2001) Uma representação deste regime de escoamento pode ser observada na Figura 7.

Toda molécula em solução apresenta movimentos de translação e rotação, sendo que os movimentos translacionais da macromolécula em relação ao solvente podem ser devido ao movimento Browniano. Os movimentos de rotação são causados quando os diferentes segmentos da macromolécula, sob a ação de um escoamento laminar a uma velocidade de cisalhamento definida, sofrem a ação do gradiente de velocidade. (Lucas *et al.*, 2001)

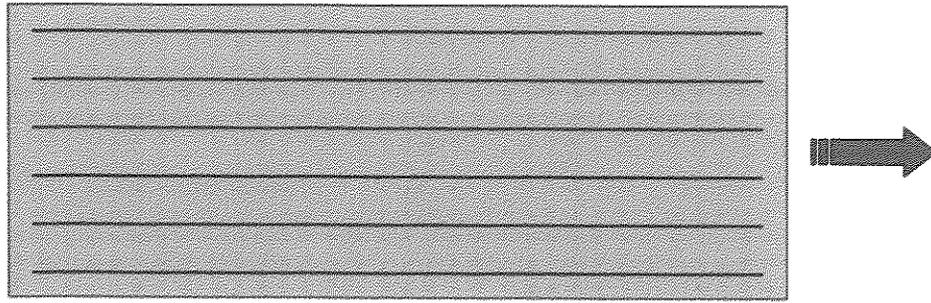


Figura 7. Representação de escoamento em regime laminar.

Num regime de escoamento turbulento ocorre a formação de vórtices (Figura 8) que surgem quando as forças inerciais excedem as forças viscosas no líquido. A formação de vórtices leva à dissipação de energia e tornam o escoamento caótico. (Goodwin & Hughes, 2000) Os vórtices possuem uma distribuição de tamanho e de frequência com que são formados.

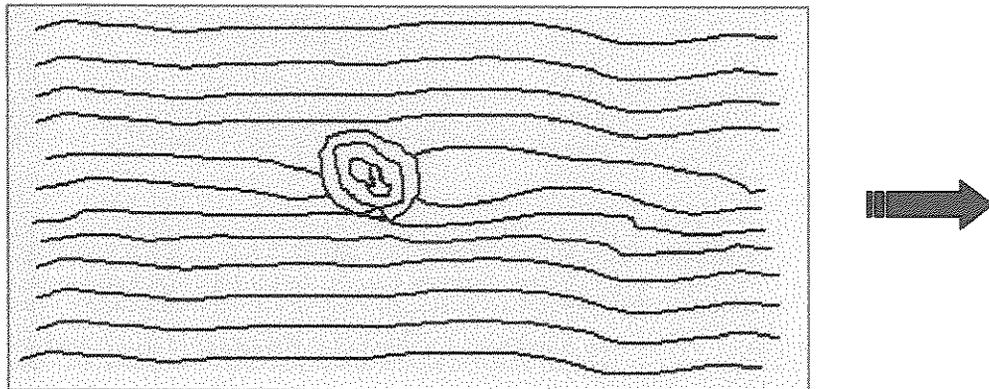


Figura 8. Representação de escoamento em regime turbulento, no qual a formação de vórtices está indicada.

O predomínio de um ou outro regime de escoamento depende de variáveis como diâmetro do tubo, velocidade de escoamento, densidade e viscosidade do líquido. (Andreis *et al.*, 1989; Goodwin & Hughes, 2000)

Em experimentos de impacto de gotas, o regime de escoamento depende de parâmetros como velocidade e raio da gota, viscosidade e densidade do líquido, sendo que a relação entre estes é denominada de número de Reynolds e dada pela Equação 2. (Cossali *et al.*, 1997)

$$Re = \frac{vR_d\rho}{\eta} \quad (2)$$

Devido às suas diversas aplicações práticas no campo da engenharia, os resultados de redução de atrito hidrodinâmico são discutidos em função de variáveis como fator de fricção em função do número de Reynolds. (White, 1966; Hershey & Zakin, 1967; Morgan & McCormick, 1990)

Em altos números de Reynolds, que caracteriza um regime de escoamento turbulento, as macromoléculas sofrem uma alongação dinâmica, absorvendo a energia dos vórtices turbulentos e as dissipando como ondas elásticas, reduzindo a turbulência e resultando na redução de atrito hidrodinâmico. (Hershey & Zakin, 1967; Morgan & McCormick, 1990; Kim *et al.*, 1993)

1.2.3) Modelos Moleculares para Redução de Atrito Hidrodinâmico

Os modelos moleculares que existem para explicar o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico são ainda primitivos. Diversas teorias são propostas, mas nenhum modelo é aceito totalmente. (Morgan & McCormick, 1990) Isto se deve em parte a dificuldade experimental para estudar a natureza detalhada da turbulência e de soluções poliméricas tão diluídas. (Hershey & Zakin, 1967)

Pelo fato da maioria dos estudos de redução de atrito serem feitos em tubos, alguns modelos desenvolvidos consideram o efeito de parede. (Lumley, 1969; Virk, 1975; Morgan & McCormick, 1990)

As teorias existentes sugerem que as macromoléculas interferem com a produção, desenvolvimento ou o transporte da turbulência. Algumas são focadas em modelos de escala de comprimento, que consideram o comprimento da cadeia polimérica ou o raio de giração; outras utilizam escala temporal que estimam o tempo de relaxação da macromolécula; e ainda as teorias de energia que correlacionam a habilidade das macromoléculas alterarem o balanço de energia do escoamento turbulento. (Morgan & McCormick, 1990)

Um dos principais modelos de escala de comprimento é o de Virk, que sugere que o início da redução de atrito, isto é, o ponto em que as soluções poliméricas começam a manifestar o efeito em relação ao solvente puro, está relacionado a razão entre o raio de giração da macromolécula e o comprimento de escala da turbulência (por exemplo, tamanho do vórtice), que deve atingir um valor característico. (Virk, 1975; Morgan & McCormick, 1990)

Os modelos que consideram a escala temporal prevêem que o início da redução de atrito deve ocorrer quando a razão das escalas de tempo do polímero (τ) e do escoamento turbulento (taxa de cisalhamento crítica) for igual a um (Equação 3): (Morgan & McCormick, 1990)

$$\tau \epsilon_{\text{crit}} = MM\eta_s[\eta]/2,367RT = 1,0 \quad (3)$$

Em relação à Equação 3, o modelo de Lumley, que compreende efeitos de parede, sugere que há um valor crítico de tensão de cisalhamento da parede

no qual as macromoléculas se expandem, sendo que este efeito não ocorre na subcamada laminar próxima a parede, mas no regime turbulento na região intermediária do tubo. Nesta região, a expansão macromolecular produz um aumento de viscosidade elongacional que extingue os pequenos vórtices dissipativos, reduzindo o atrito. Lumley previu também que a interação das macromoléculas ocorre preferencialmente com os vórtices de menor dimensão, e que quando a escala de tempo dos vórtices se torna mais curta do que o dobro do tempo de relaxação molecular, a viscosidade aumenta repentinamente. (Lumley, 1969; Morgan & McCormick, 1990)

A teoria de Lumley é interessante porque explica vários aspectos da redução de atrito, incluindo o ponto de início, correlação com a massa molecular, as alterações na velocidade e a máxima redução de atrito. Entretanto ela não se refere a aspectos importantes como efeitos de interação polímero/solvente e flexibilidade da cadeia polimérica. (Morgan & McCormick, 1990)

Um outro modelo utilizado e que vem acrescentar ao modelo de Lumley, é a teoria quantitativa de Ryskin. Tal teoria é baseada no modelo de “iô-iô”, que permitiu prever o aumento da viscosidade elongacional na turbulência e relacioná-lo ao parâmetro de redução de atrito. (Ryskin, 1987) No modelo do “iô-iô”, as moléculas do polímero sofrem uma elongação (viscosidade elongacional), quando submetidas a uma tensão de cisalhamento crítica (Figura 9), inibindo o desenvolvimento dos vórtices. Quando o campo de escoamento se torna mais fraco, as cadeias poliméricas retornam para sua conformação espiralada.

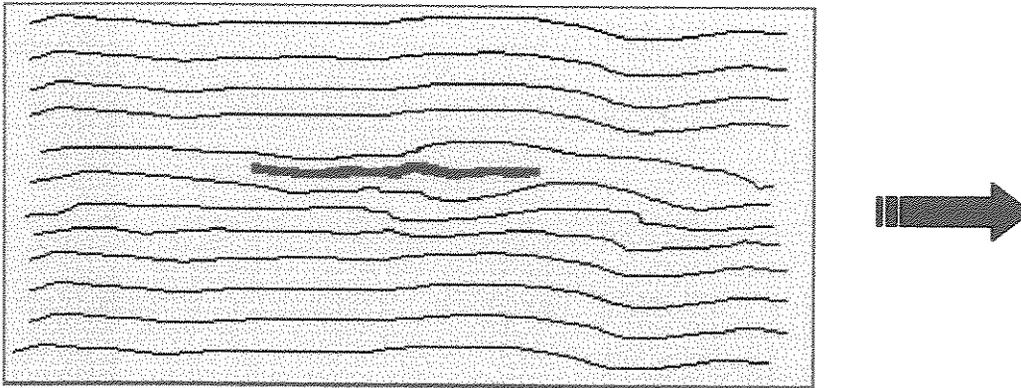


Figura 9. Esquema sobre o comportamento das macromoléculas no fluxo pelo modelo de Ryskin.

O tempo de relaxação das macromoléculas em solução foi desenvolvido na teoria molecular de Rouse-Zimm. (Rouse, 1953; Zimm, 1956) Esta teoria considera que a molécula do polímero é representada por esferas conectadas através de molas Hookeanas localizadas ao longo da extensão da cadeia polimérica (Figura 10). (Ferry, 1980)

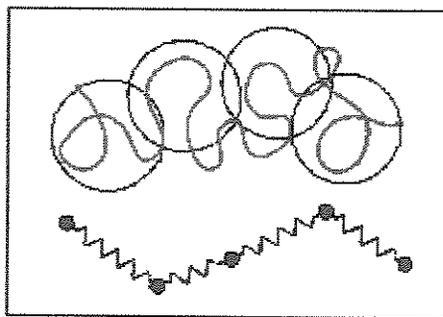


Figura 10. Representação da macromolécula pelo modelo de Rouse-Zimm. (Ferry, 1980)

O movimento de escoamento do solvente passando pelas esferas causa distorção da distribuição aleatória destas, diminuindo a entropia e

desenvolvendo uma força elástica de armazenamento. Entretanto, o movimento Browniano, resultante da difusão das esferas, restaura a distribuição aleatória, aumentando a entropia. (Ferry, 1980)

O modelo de Rouse considera que as esferas no escoamento comportam-se independentemente, ou seja, o movimento de uma dada esfera não é afetado pelo movimento de suas vizinhas na mesma molécula (interações hidrodinâmicas), sendo este caracterizado por um coeficiente de fricção (Figura 11.a). (Ferry, 1980)

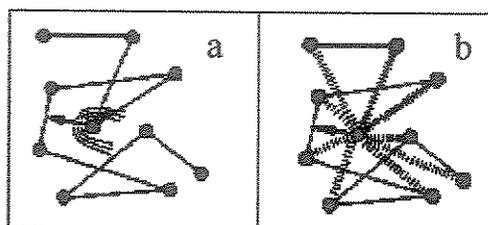


Figura 11. Representação do modelo de esferas: a) pelo modelo de Rouse (sem interações hidrodinâmicas); b) pelo modelo de Zimm (com interações hidrodinâmicas). (Ferry, 1980)

Um modelo mais realístico foi desenvolvido por Zimm, em que os movimentos viscosos das esferas são dominados pelas interações hidrodinâmicas (Figura 11.b), sendo que, através destes movimentos, a macromolécula armazena energia elástica e, posteriormente, a dissipa como energia viscosa. Este modelo produz um espectro contínuo de tempos de relaxação, correspondentes aos modos coordenados das vibrações moleculares. Uma representação do movimento dos quatro primeiros modos coordenados de uma macromolécula flexível pode ser observada na Figura 12.

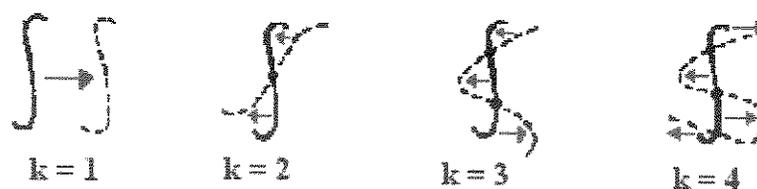


Figura 12. Representação dos quatro primeiros modos característicos dos movimentos coordenados de uma macromolécula flexível. *

A equação correspondente aos modos do tempo de relaxação é dada por: (Hershey & Zakin, 1967)

$$\tau_k = \frac{MM\eta_s[\eta]}{0,586RT\lambda_k} \quad (4)$$

Os tempos de relaxação na Equação 4 são maiores para pequenos valores de k e diminuem rapidamente quando k aumenta, ou seja, o grau de cooperação entre os movimentos dos segmentos diminui quando k aumenta e, conseqüentemente, o tempo de relaxação diminui. Assim, a maior contribuição para o tempo de relaxação característico da macromolécula se refere ao primeiro modo de vibração ($k = 1$), que corresponde ao movimento coordenado de todos os segmentos, e a Equação 4 se resume a: (Zimm, 1956; Hershey & Zakin, 1967; Ferry, 1980)

$$\tau_1 = \frac{MM\eta_s[\eta]}{0,586RT} \quad (5)$$

* <http://www2.umist.ac.uk/material/teaching/year3/ml382/bead.doc>, acessado em 01/03/2004.

Este tempo de relaxação característico (Equação 5) fisicamente significa o tempo que a macromolécula leva para ir do estado totalmente esticado ao seu estado de equilíbrio (espiralado). (Miles *et al.*, 1983)

Frente a isto, as moléculas do polímero sofrerão alongação se a taxa de cisalhamento ($\dot{\epsilon}$) imposta na turbulência for maior do que o inverso do tempo de relaxação molecular ($1/\tau_1$). (Morgan & McCormick, 1990; Gason *et al.*, 2001)

De Gennes e Tabor (1990) propuseram uma abordagem diferente da redução de atrito, na qual os efeitos de parede foram eliminados. Tal teoria, conhecida como Teoria Elástica da redução de atrito, se baseia nas flutuações tridimensionais de velocidade que ocorrem num meio homogêneo e isotrópico. Estas flutuações estão relacionadas com a turbulência que ocorre no fluido, levando a produção de vórtices que crescem na forma de uma “cascata”. Esta hierarquia de vórtices está descrita na teoria da cascata de Kolmorogov.

O modelo de De Gennes assume que para cada escala espacial r de um dado fluido sob escoamento, há um espectro de flutuações de velocidade $U(r)$, associado com uma dada frequência $U(r)/r$. O termo $U^3(r)/r$ é igual a uma constante κ , que representa a dissipação de energia no fluido por unidade de massa.

A frequência relacionada com $U(r)/r$ pode ser comparada ao inverso do tempo de relaxação de Zimm ($1/\tau_1$), isto é, a frequência de relaxação do polímero (Equação 5). Ao se considerar um polímero linear e flexível, dissolvido em um bom solvente, pode-se expressar o raio de giração do polímero (R_g) em termos do número de meros (N) e do tamanho de uma unidade polimérica (a):

$$R_g \cong N^{3/2} a \quad (6)$$

Em relação à questão da flutuação de velocidades, se grandes valores de r (pode-se dizer grandes vórtices) forem considerados, a frequência U/r é muito menor do que $1/\tau_1$. Entretanto há um valor de r (r^*) onde as duas frequências, aquela relativa à formação dos vórtices e a relacionada com relaxação dos polímeros, se igualam. Nesta condição, é possível mostrar que:

$$r^* = N^{2,7} \kappa^{1/2} \quad (7)$$

Pode-se notar desta equação que r^* não depende da concentração, mas somente da massa molecular do polímero.

Os efeitos visco-elásticos ocorrem em frequências maiores do que $1/\tau_1$, ou equivalentemente em escalas onde $r < r^*$, que estão relacionados a faixa de r em que aparece o Efeito Toms.

No caso de soluções muito diluídas, onde é observado o efeito de redução de atrito, há um certo intervalo da escala espacial $r^* > r > r^{**}$, onde os vórtices de tamanho r são descritos pela cascata de Kolmogorov, e onde ocorre o início da deformação da cadeia polimérica. Isto é, esta seria a faixa de r na qual as cadeias poliméricas sofreriam deformações passivas. Neste aspecto, De Gennes considerou dois regimes que serão discutidos a seguir.

Em situações de escoamento laminar com a taxa de cisalhamento (ϵ) mantida constante, o novelo polimérico não sofrerá perturbação se $\epsilon < 1/\tau_1$ e sofrerá alongação se $\epsilon > 1/\tau_1$. Tal situação não é observada em regiões de escoamento turbulento, pois ϵ varia rapidamente no tempo e o comportamento de “mola” das cadeias poliméricas desaparece completamente.

Quando a taxa de cisalhamento é variável, a modulação periódica imposta à macromolécula a deforma passivamente, se a frequência da modulação for maior que a taxa de relaxação de Zimm. Assim, em uma escala onde $r < r^*$ o novelo sofrerá alongação e não será deformado para $r > r^*$. Relacionando esta conclusão com a teoria da cascata de Kolmogorov, espera-se que um novelo polimérico localizado em vórtices de tamanho $r < r^*$ seguirá uma deformação passiva.

A alongação sofrida por uma dada cadeia polimérica em um escoamento tridimensional é dada pela seguinte razão:

$$\omega = (r^*/r)^2 \quad (8)$$

Pode-se assumir que em um escoamento alongacional sempre haverá uma lei de potência, relacionando r^* e r . No caso de escoamentos turbulentos, nos quais hajam misturas de cisalhamentos alongacionais e simples, a deformação da cadeia polimérica pode ser expressa pela seguinte lei:

$$\omega(r) = (r^*/r)^n \quad (9)$$

onde em casos extremos $n < 2$. Em termos do raio de giração do polímero, a Equação 9 poderia também ser escrita como:

$$\omega = \left(\frac{\overline{R_g}}{R_g} \right)^2 \quad (10)$$

Dentro do conceito de deformação passiva, De Gennes considerou duas situações de deformação do novelo polimérico no escoamento: um onde as

cadeias se encontram semi-estendidas e outro onde as cadeias estão totalmente esticadas. No primeiro caso, $\overline{R_g}$ é muito menor que $N.a$, ou seja: $1 \ll \omega \ll N^{2/5}$ e como nos processos envolvendo redução de atrito N está tipicamente entre $10^4 - 10^5$, então $\omega \approx 100$.

As cadeias poliméricas se comportam como molas anarmônicas ao serem estiradas com energia:

$$F_1 \cong kT\omega^{5/2} \quad (11)$$

Sendo que a energia livre por unidade de volume é:

$$F_{el} \cong (C/N)kT\omega^{5/2} \quad (12)$$

Neste ponto, De Gennes considera o limite elástico (r^{**}) e utiliza o modelo de Kolmogorov para determinar a concentração limite de cadeias poliméricas (C_m), abaixo da qual o polímero não apresenta nenhum efeito de redução de atrito:

$$C_m \approx N^{(2,8-2,7/u)} \kappa^{(1-3/4u)} \quad (13)$$

Onde u é obtido da Teoria de Kolmogorov:

$$u = (5n/2 + 2/3)^{-1} \quad (14)$$

A partir da Equação 13 pode-se concluir que desde que $1/u$ está na faixa entre 3 a 6, então a concentração limite, C_m , vai diminuir intensamente com o

aumento de N , como realmente é observado nos fenômenos de redução de atrito hidrodinâmico. Tal comportamento é exemplificado na Figura 13, em que para polímeros de maior massa molecular (ou com maior número de N), a eficácia da redução de atrito hidrodinâmico é atingida em menores concentrações.

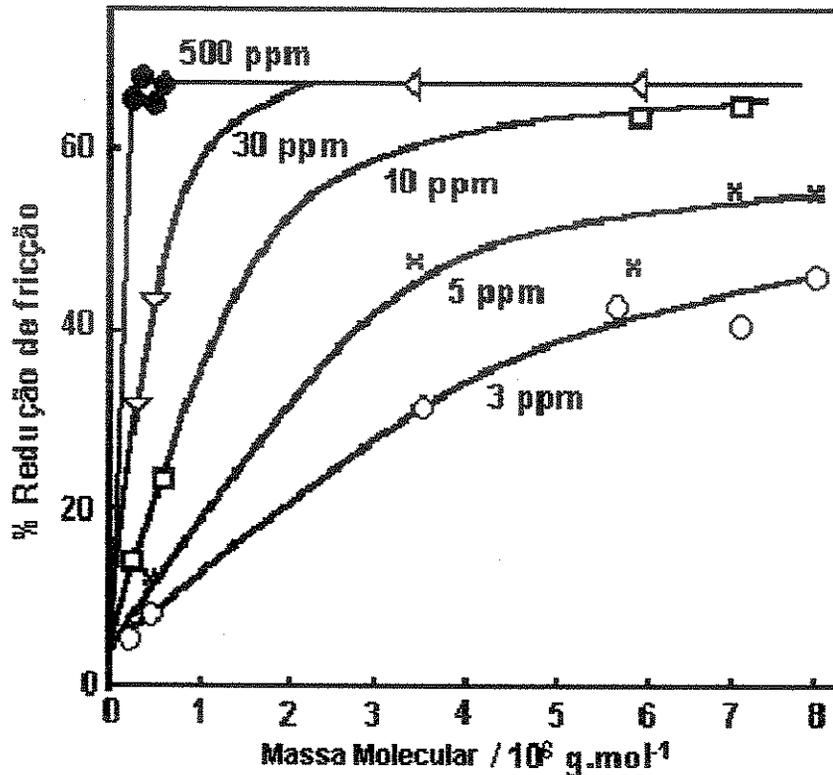


Figura 13. Eficácia da redução de atrito em função da concentração para PEO de diversas massas moleculares. (Bailey & Kolesve, 1976)

Na conclusão deste primeiro cenário, no qual as moléculas sofrem apenas estiramento parcial, De Gennes faz uma analogia do escoamento no fluido com o estiramento de uma borracha altamente esticada carregando ondas elásticas. Nesta situação, quando $r < r^{**}$ a inércia não é capaz de gerar estruturas r menores. Nesta analogia, a formação de novos vórtices no caso do

líquido é fortemente restrita para $r < r^{**}$ levando a um truncamento da cascata de vórtices que poderia ser produzida.

Em um segundo cenário, De Gennes considera as cadeias poliméricas fortemente estiradas. Neste regime de escoamento, no qual valores muito pequenos de r podem ser atingidos, as macromoléculas podem ficar completamente estiradas, e, portanto pode-se escrever:

$$\omega = \omega_{MAX} \cong N^{2/5} \quad (15)$$

Neste segundo cenário, o comportamento da macromolécula (em relação ao anterior) na situação onde r é menor que r^{**} é bastante diferente: as forças viscosas impostas pelo polímero, que está na forma de um bastão rígido, tornam-se muito importantes para o fenômeno de redução de atrito.

CAPÍTULO 2

IMPACTO DE GOTAS CONTRA SUPERFÍCIES LÍQUIDAS

A colisão de uma gota contra uma superfície líquida pode resultar em processos como “floating” (flutuação), “bouncing” (salto), coalescência e “splash” (Figura 14). (Rein, 1993)

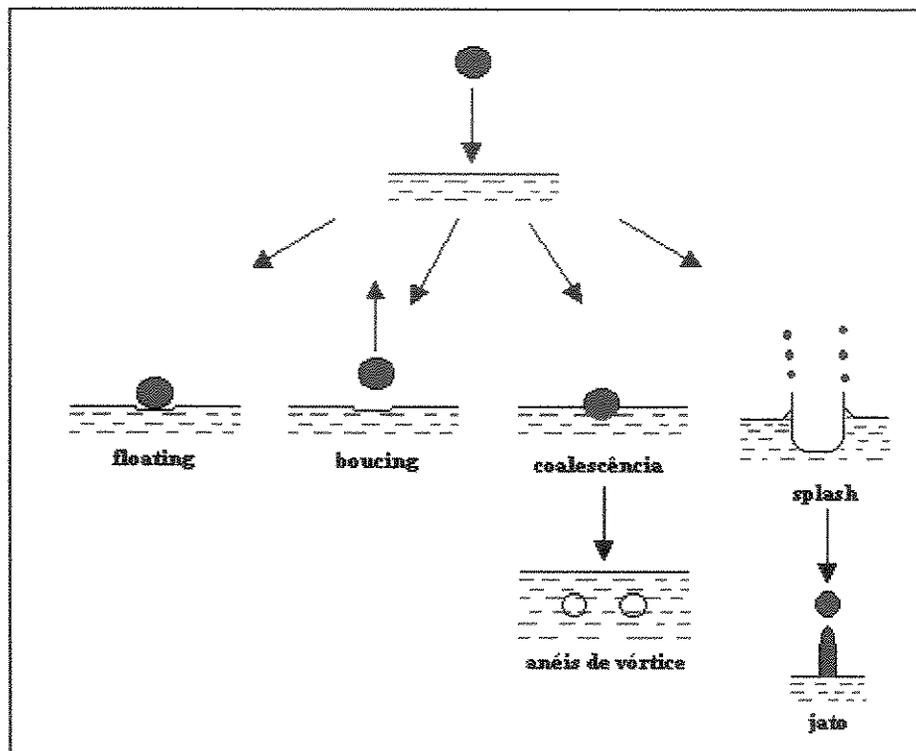


Figura 14. Representação dos possíveis processos que sucedem o impacto de uma gota contra uma superfície líquida: “floating”, “bouncing”, coalescência e “splash”.

No caso do “floating”, a gota flutua na superfície por diversos segundos e então desaparece (Rein, 1993), e no processo de “bouncing” a gota não é capturada pela superfície de impacto. (Mao *et al.*, 1997)

O processo da coalescência no impacto da gota está relacionado à formação de um anel de vórtice que se propaga no líquido alvo. Imediatamente depois do impacto, uma cavidade é formada e o líquido da gota se expande sobre a superfície de impacto. Conseqüentemente, a cavidade se fecha e um anel de vórtice se propaga para o interior do líquido alvo se desenvolvendo em tamanho, enquanto é desacelerado. (Shankar & Kumar, 1995; Rein, 1996)

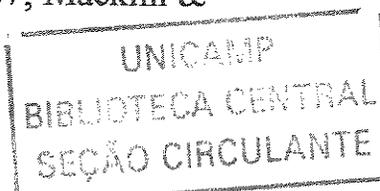
Pelo fato dos estudos desenvolvidos estarem concentrados em parâmetros morfológicos das estruturas do “splash”, este será discutido mais detalhadamente no item 2.1.

Alguns parâmetros como diâmetro da gota, velocidade de impacto, altura de queda da gota, densidade da gota, viscosidade, tensão superficial, profundidade do líquido alvo e rugosidade da superfície determinam qual dos processos descritos anteriormente irá ocorrer. (Macklin & Metaxas, 1976; Hsiao *et al.*, 1988; Rein, 1996; Mourougou-Candoni *et al.*, 1997; Crooks & Boger, 2000) Baseado nestes parâmetros, Rodriguez e Mesler (1985) delinearum um “mapa” que separa a zona de coalescência e a zona do “splash” e uma região de transição entre coalescência e “splash”.

Os estudos envolvendo tais fenômenos são possíveis através de métodos fotográficos rápidos, que se iniciaram com o trabalho pioneiro de Worthington que fotografou o “splash” no leite no final do século XIX. (Worthington, 1882; Worthington & Cole, 1896)

2.1) O Fenômeno do “Splash”

A seqüência de eventos que ocorrem durante a formação do “splash” tem sido descrita por diversos autores. (Hobbs & Kezweeny, 1967; Macklin & Hobbs, 1969; Rein, 1993; Cheny & Walters, 1999)



Após o impacto da gota contra a superfície do líquido alvo, surge acima da superfície um filme líquido, aproximadamente perpendicular à superfície de impacto, proveniente da periferia da gota. Conforme a gota penetra no líquido alvo, a altura do filme aumenta e a cavidade, formada pelo impacto, é alargada. Pequenos jatos se formam ao longo da borda do filme fino de líquido, resultando na aparência de coroa. As paredes da coroa abaixam-se e se tornam espessas, e a cavidade dá início ao colapso. Os efeitos combinados do colapso da cavidade e do fechamento da coroa podem produzir uma coluna de líquido relativamente grande, denominado jato Rayleigh, que se origina acima da superfície e que pode se fragmentar em algumas gotas.

Na Figura 15 pode ser observada uma seqüência de imagens da evolução do “splash”, desde o impacto da gota contra a superfície líquida (quadro 1) até o instante em que o jato Rayleigh inicia o colapso (quadro 15). (Revista Superinteressante, 1987) Esta bela seqüência de imagens só foi obtida devido a uma câmera fotográfica ultra-rápida que acompanhou os processos do “splash” de uma gota de água corada de vermelho ao colidir com uma superfície de água corada de azul. A seqüência de imagens foi iniciada quando a gota estava sobre a superfície da água em repouso (quadro 1), seguida pela sua entrada no líquido (quadro 2). Durante a evolução da coroa até o seu colapso é possível observar sua base ligeiramente avermelhada, indicando que esta parte é constituída pelo líquido da gota (quadros 3-6). No desenvolvimento do jato Rayleigh (quadros 7-12) observa-se uma concentração de líquido avermelhado no topo, evidenciando a baixa mistura entre os líquidos, sendo este comportamento mais acentuado conforme a coluna líquida aumenta. O colapso do jato Rayleigh (quadros 13-15) pode ser observado através do inchamento da base do jato, resultante do escoamento do líquido da coluna líquida.

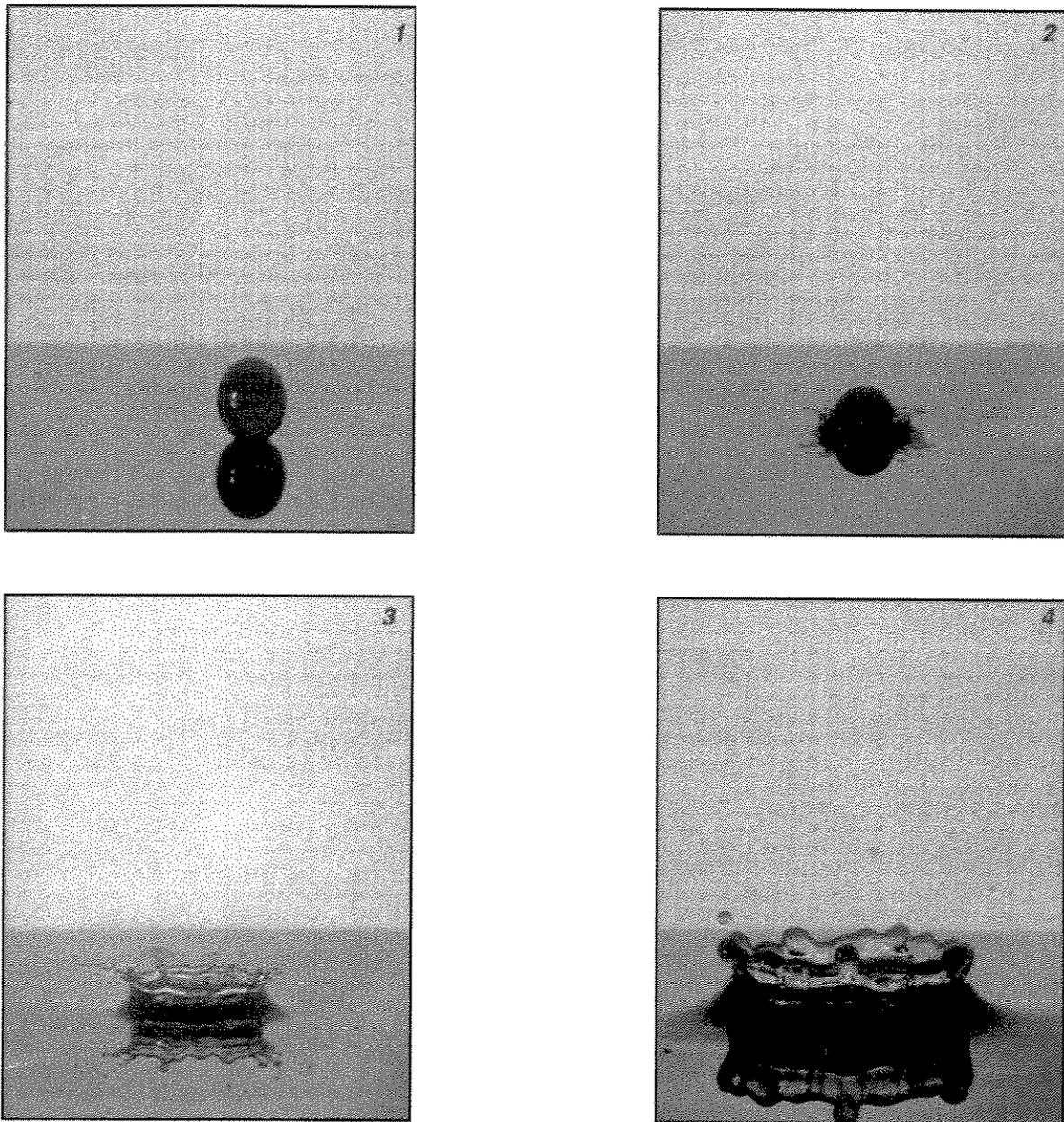


Figura 15. Imagens da evolução do “splash” nos instantes iniciais: (quadro 1) instante do impacto; (quadro 2) entrada da gota no líquido alvo; (quadros 3 e 4) formação da coroa.

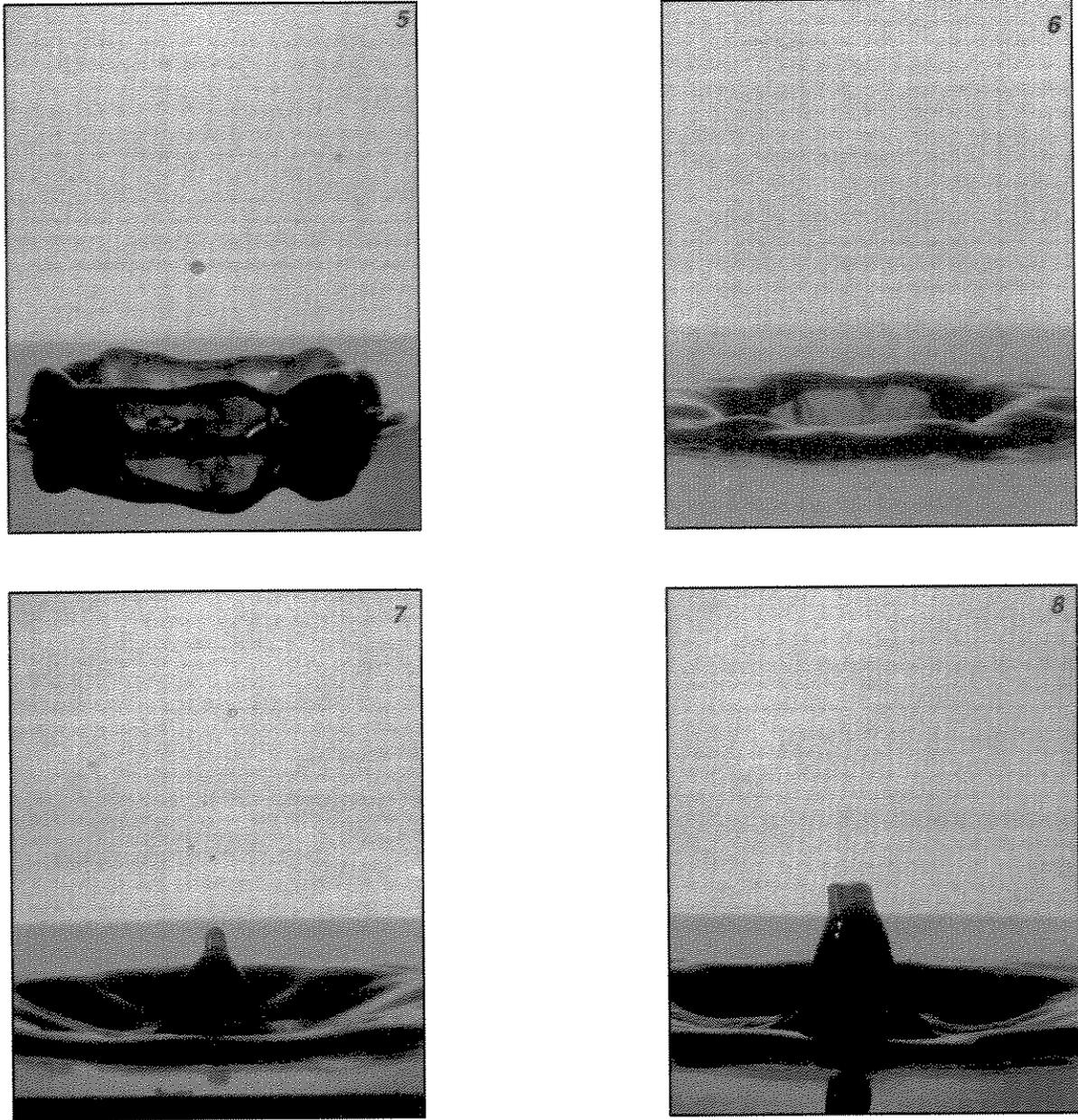


Figura 15. (continuação) (quadros 5-8) Imagens da evolução do colapso da coroa, surgimento e os instantes iniciais do jato Rayleigh.

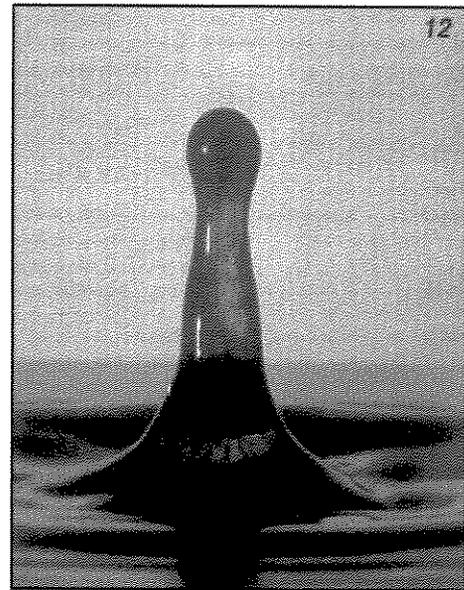
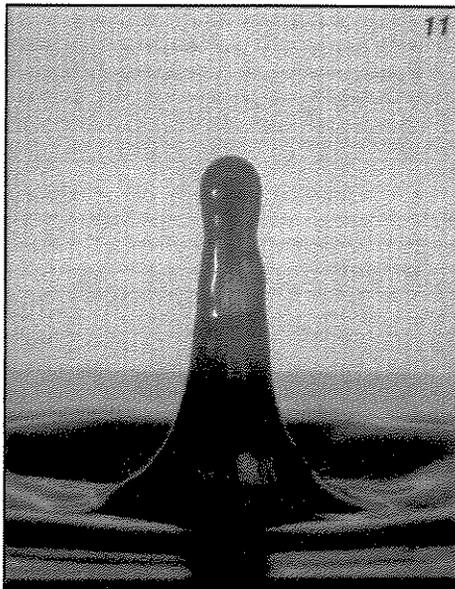
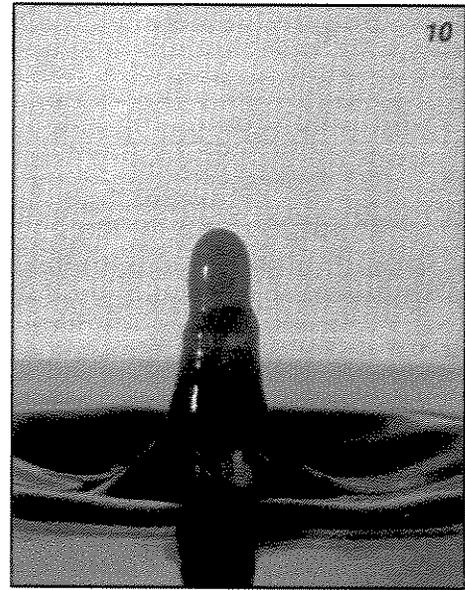
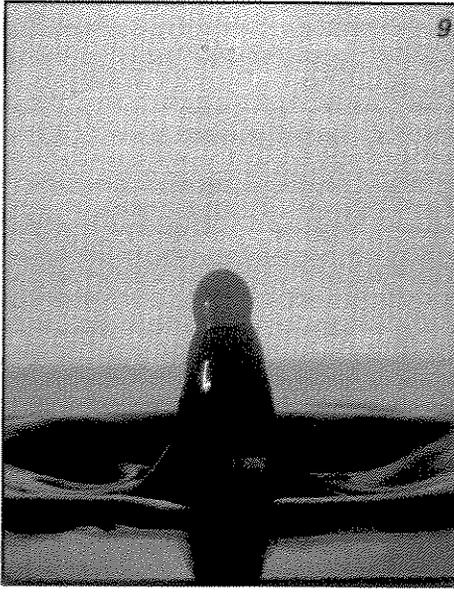


Figura 15. (continuação) (quadros 9-12) Imagens da evolução do desenvolvimento do jato Rayleigh até atingir sua amplitude máxima.

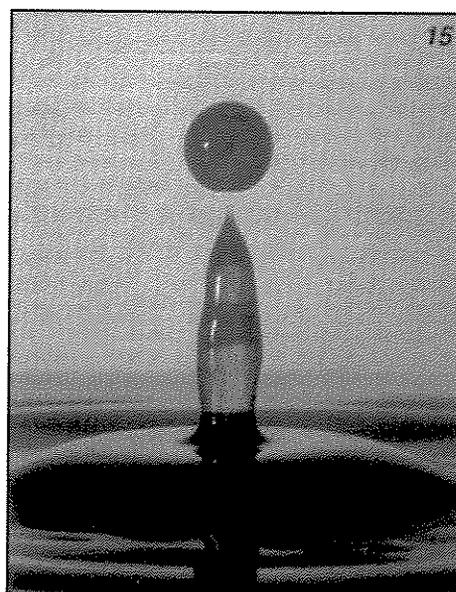
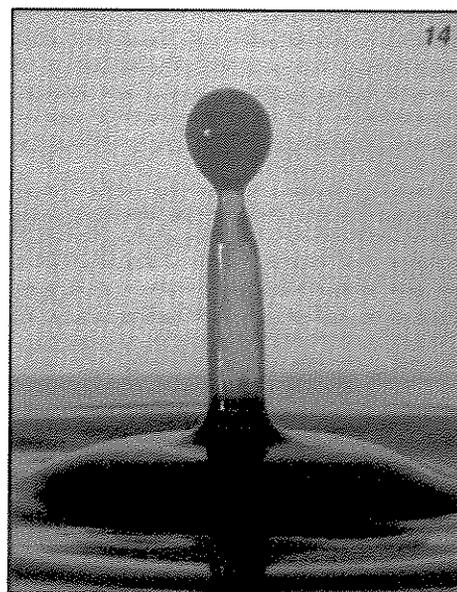
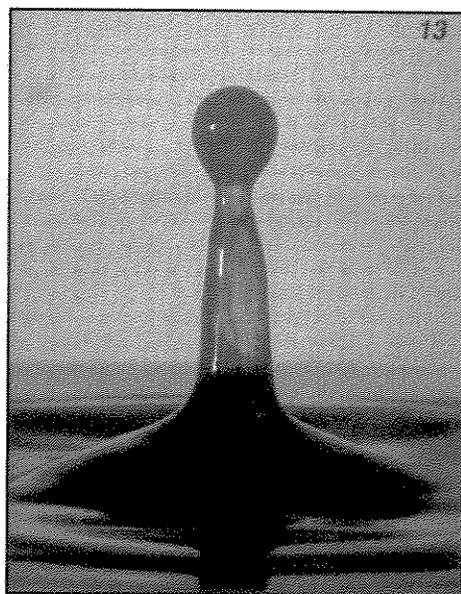


Figura 15. (continuação) (quadros 13-15) Imagens da evolução do colapso do jato Rayleigh.

Um estudo semelhante do impacto de uma gota corada para água e solução aquosa de PEO foi feito por Alkschbirs (1999). Foram observadas algumas diferenças relacionadas à constituição da coroa: para a solução polimérica a coloração foi mais uniforme e, para água a coloração estava concentrada na sua base, revelando maior deformação da gota para solução polimérica no instante do impacto. No caso do jato Rayleigh, a coloração é mais intensa para água do que para solução polimérica devido a menor amplitude e, finalmente quando o repouso é atingido, foi observado que para água a mancha deixada no líquido alvo tinha uma área duas vezes maior do que a solução polimérica, indicando que houve maior mistura dos líquidos da gota e do alvo para a água e conseqüentemente um processo mais turbulento.

Alguns estudos de “splash” envolvendo impacto de esferas sólidas contra superfícies líquidas (Cheny & Walters, 1996; Cheny & Walters, 1999) e de impacto de gotas contra superfícies secas (Chandra & Avedisian, 1991; Rein, 1993; Yarin & Weiss, 1995; Zhang & Basaran, 1997; Kim *et al.*, 2000) também são relatados na literatura. Tais estudos englobam os mais variados interesses como a verificação da instabilidade do jato líquido através de modelos matemáticos, do “spreading” da gota no impacto com variações da rugosidade da superfície, medidas de ângulo de contato e de tensão superficial dinâmica, além de estudos reológicos de soluções poliméricas.

A superfície líquida de impacto pode ser classificada como rasa quando a sua profundidade for menor ou igual ao diâmetro da gota, e profunda quando a sua dimensão for maior que o diâmetro da gota. (Macklin & Metaxas, 1976) Nos experimentos desenvolvidos, a profundidade do líquido alvo (cerca de 3 mm) foi menor do que o diâmetro da gota (cerca de 4 mm), o que a caracteriza como superfície de impacto rasa.

Durante o movimento de queda livre da gota, esta pode oscilar entre as formas oblato, prolato e esférica. A forma da gota no instante do impacto pode influenciar a penetrabilidade da gota na superfície líquida. (Rein, 1993) Em estudos anteriores feitos por Alkschbirs (1999), verificou-se que para grandes alturas de queda, a forma da gota é predominantemente esférica no momento do impacto, e que portanto, esta variável não afetaria os estudos de “splash”. Outras variáveis como profundidade do líquido alvo, temperatura e rugosidade da superfície de impacto que poderiam afetar os processos do “splash” foram otimizados nos estudos anteriores feitos por Alkschbirs (1999).

Em relação aos aspectos energéticos, o “splash” pode ser dividido em três etapas (Figura 16): a) impacto da gota (de raio R_d) contra a superfície do líquido alvo de profundidade d ; b) formação da coroa (de raio R_{Cr} e altura H_{Cr}) na superfície, e da cavidade (de mesmo raio da coroa) no alvo; c) formação do jato Rayleigh (de altura H_j e raio R_j).

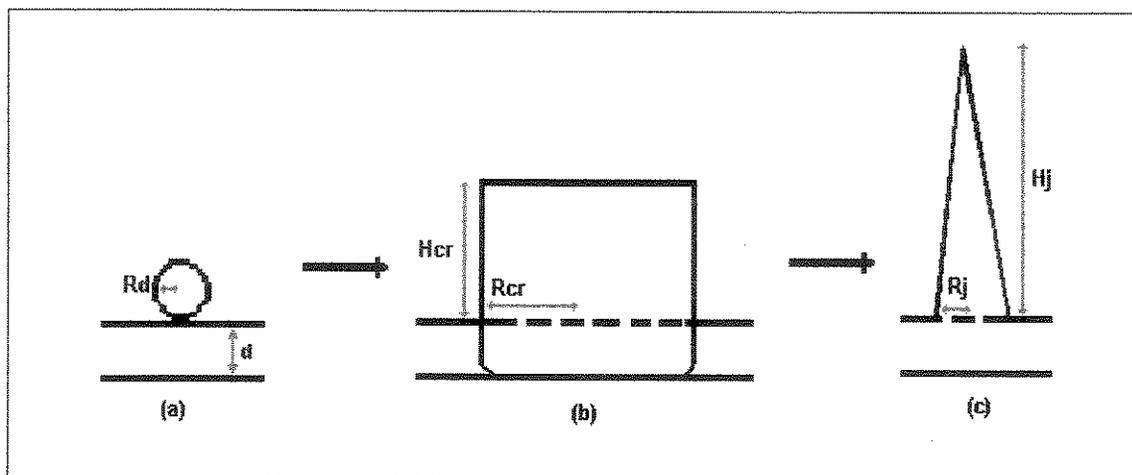


Figura 16. Etapas envolvidas na evolução do “splash”: a) impacto da gota; b) formação da cavidade e coroa; c) jato Rayleigh.

Macklin e Metaxas (1976) propuseram um modelo para estimar as energias armazenadas nas estruturas da coroa e da cavidade para profundidades rasas de líquido alvo.

A energia de impacto da gota (Equação 16) é dada pela contribuição das energias: potencial, cinética e de superfície, sendo que no instante da colisão a energia cinética é transformada em energia potencial. Entretanto, a principal contribuição para o início do “splash” é proveniente da energia potencial gravitacional da gota (mgH) e em menor proporção da energia de superfície ($4\pi R_d^2 \sigma$). A contribuição energética mgR_d se refere à energia potencial da gota ao tocar a superfície e é desprezível diante do termo mgH .

$$E_d = mgH + mgR_d + 4\pi R_d^2 \sigma \quad (16)$$

Após o impacto da gota, a energia é dissipada no líquido alvo formando as estruturas da coroa e da cavidade (Figura 15.b). Estas estruturas armazenam parte da energia de impacto, dada respectivamente como U_{Cr} (Equação 17) e U_{Cv} (Equação 18) para a coroa e para a cavidade.

$$U_{Cr} = \frac{1}{2} \pi g \rho d R_{Cr}^2 H_{Cr} + 4\pi R_{Cr} H_{Cr} \sigma \quad (17)$$

$$U_{Cv} = \frac{1}{2} \pi g \rho d^2 R_{Cr}^2 + 2\pi R_{Cr} d \sigma \quad (18)$$

O primeiro e o segundo termo das Equações 17 e 18 correspondem, respectivamente, a energia potencial e de superfície da coroa e da cavidade.

O modelo utilizado para o desenvolvimento destas equações foi idealizado conforme mostrado na Figura 17. Este modelo considera a coroa como sendo um cilindro líquido oco cuja espessura das paredes são infinitamente finas. (Macklin & Metaxas, 1976)

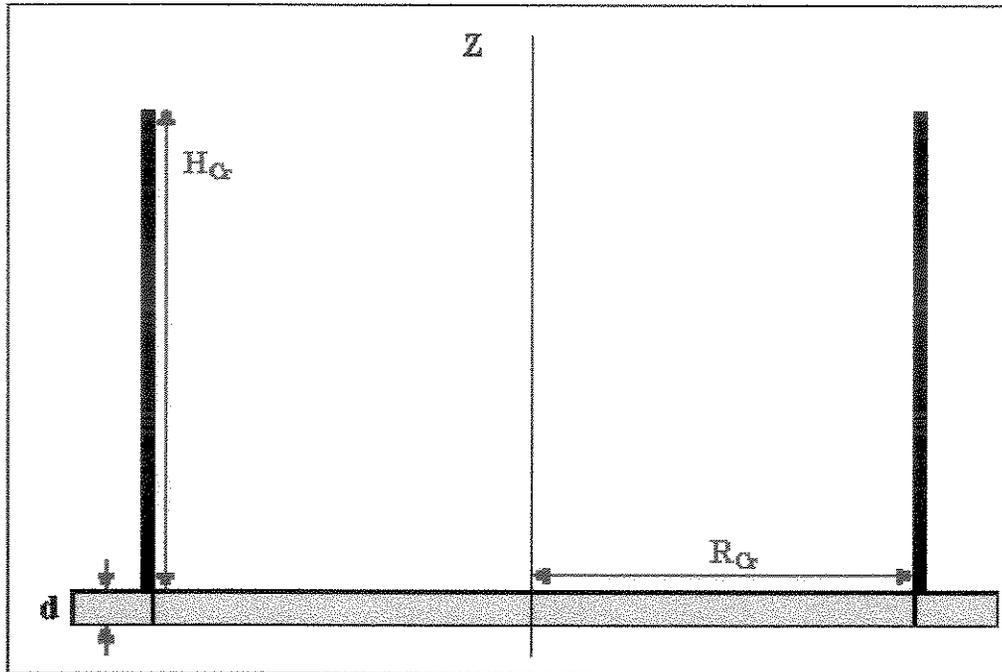


Figura 17. Modelo idealizado da coroa formada em superfícies rasas. (Macklin & Metaxas, 1976)

Considerando o jato Rayleigh como sendo um cone líquido (Figura 16.c), Sabadini e Alkschbirs (2002, 2003) propuseram que a energia armazenada no jato (U_j), quando este atinge amplitude máxima, é dada respectivamente, pelas contribuições das energias potencial e de superfície do cone (Equação 19).

$$U_j = \frac{\pi}{3} \rho g R_j^2 H_j^2 + \pi R_j \left[R_j + (H_j^2 + R_j^2)^{1/2} \right] \sigma \quad (19)$$

Além da partição da energia de impacto nas estruturas da coroa, da cavidade e do jato Rayleigh, outros termos dissipativos como viscosidade, calor, som (Prosperetti & Oguz, 1993) e mistura dos líquidos (Sabadini & Alkschbirs, 2001) não são computados.

Apesar de ser observado há séculos, estudos detalhados do “splash” só puderam ser feitos com o desenvolvimento de técnicas fotográficas de alta velocidade. (Harlow & Shannon, 1967)

O fenômeno do “splash” ocorre em dezenas de milissegundos: após aproximadamente 20 ms do impacto da gota, se dá o início do fechamento da coroa e o colapso da cavidade, sendo que este processo leva ao aparecimento do jato Rayleigh após 80 ms, fim do qual inicia seu desabamento. (Sabadini & Alkschbirs, 2002; Sabadini & Alkschbirs, 2003)

O interesse pelo fenômeno do “splash” não se restringe apenas ao campo científico, mas também a aspectos artísticos relativos a formação efêmera de belas estruturas. Estas características fazem com que as estruturas do “splash” sejam associadas, entre outros, ao poder de definição de uma foto, e por isso utilizadas em campanhas publicitárias. Na Figura 18 pode ser observado o uso da imagem da coroa em uma recente campanha publicitária de marca de TV.

Outros interesses científicos baseados nas estruturas do “splash” estão relacionados a prevenção da erosão do solo pelas gotas da chuva, dispersão de sementes e microorganismos (MacDonald & McCartney, 1988), na supressão do fogo por sistemas de aspersão e na aplicação de pesticidas (Macklin & Hobbs, 1969; Josserand & Zaleski, 2003), entre outros.

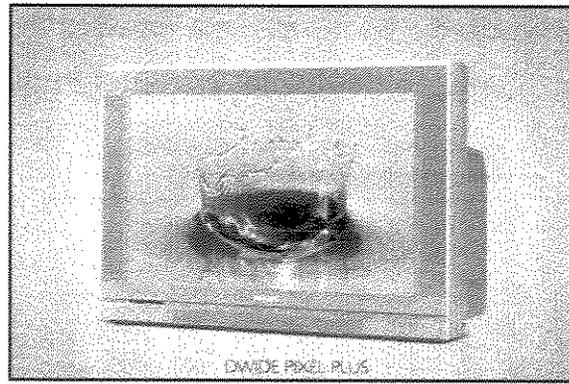


Figura 18. Imagem da coroa em uma campanha publicitária de marca de TV.
(Revista VEJA, 2003)

As influências reológicas de soluções poliméricas diluídas (da ordem de ppm) podem ser observadas nas estruturas do “splash”, através de alterações visíveis na altura do jato Rayleigh e dos jatos secundários que se formam no topo da coroa. Tais alterações são atribuídas à viscosidade elongacional dessas soluções. (Sabadini & Alkschbirs, 2003)

A redução de atrito hidrodinâmico em soluções aquosas de PEO a partir de estudos de impacto de gotas foi demonstrada pela primeira vez em 1999 por Alkschbirs. A equação que permite quantificar a redução de atrito hidrodinâmico em função da altura do jato Rayleigh, análogas às usadas em experimentos de tubos capilares (em função da pressão) (Hoyt, 1966; Hershey & Zakin, 1967), é dada por:

$$\%RA = \left(1 - \frac{H_s}{H_p} \right) \times 100 \quad (20)$$

Este é o primeiro Trabalho relacionando parâmetros do “splash” e redução de atrito hidrodinâmico para soluções aquosas de polieletrólitos, que

são interessantes devido às suas características particulares, como a alteração da flexibilidade da cadeia através de mudanças no pH ou na força iônica da solução.

2.2) Objetivos

Este Trabalho teve como objetivo avaliar como a flexibilidade da cadeia polimérica altera a morfologia do “splash” e, conseqüentemente os parâmetros de redução de atrito. Isto foi verificado através da variação de pH de soluções de PAA e comparação entre algumas estruturas poliméricas como co-PAM-PAA e PAM e entre PAA e PEO.

O balanço entre as propriedades das soluções poliméricas como tensão superficial, viscosidade e visco-elasticidade afetariam a morfologia do “splash” e, conseqüentemente, a capacidade de redução de atrito hidrodinâmico.

Para avaliar a contribuição da elasticidade superficial no fenômeno do “splash” foram feitos estudos entre PAM, um polímero altamente flexível e que não possui atividade superficial, e PEO, um polímero de flexibilidade comparável a PAM, mas que adsorve na interface.

CAPÍTULO 3

POLIELETRÓLITOS

3.1) Polieletrólitos em Geral

De acordo com a literatura, (Milano, 1975; Alger, 1990; Kroschwitz, 1990; Barrat & Joanny, 1996; IUPAC*) polieletrólito representa uma classe de compostos macromoleculares que contém grupos ionizáveis, os quais em solventes polares (geralmente água) podem se ionizar em macro-íons (geralmente grupos laterais carregados) e pequenos contra-íons. Estes contra-íons são eletrólitos de baixa massa molar de carga oposta ao polieletrólito. De forma análoga às moléculas ionizáveis de pequena massa molecular, os polieletrólitos podem ser fortes ou fracos dependendo das condições experimentais. (Kroschwitz, 1990)

Em relação à sua origem, os polieletrólitos podem ser classificados em naturais (biopolímeros), artificiais (biopolímeros modificados quimicamente) e sintéticos. Exemplos de polieletrólitos naturais são goma arábica, DNA, proteínas, pectina, alginato; entre os polieletrólitos artificiais está a carboximetilcelulose, derivada da celulose. (Milano, 1975; Kroschwitz, 1990) Os polieletrólitos sintéticos por sua vez podem ser classificados de acordo com a natureza química do monômero que o constitui: ácido, básico ou praticamente neutro. Dentre os polieletrólitos ácidos podem ser citados poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido etilenosulfônico), poli(ácido vinilfosfônico); entre os polieletrólitos básicos estão a poli(vinil amina), poli(etil amina), poli-4-vinil piridina e entre os polieletrólitos praticamente neutros está a poli(acrilamida). (Milano, 1975)

*<http://www.iupac.org/reports/1996/6812jenkins/molecules.html#1.1>, acessado em 16/12/2002

Outra classificação menos usual em relação à forma estrutural dos polieletrólitos, é que estes podem ser agrupados em linear, ramificado ou reticulado, e também em homopolímeros e copolímeros, entre os quais podemos citar a poli(acrilamida) e o copolímero poli(acrilamida)-poli(ácido acrílico). (Kroschwitz, 1990)

Devido à maioria dos polieletrólitos conter grupos carregados, as cadeias em solução se expandem devido à repulsão eletrostática resultando em altos valores de viscosidade. Tal propriedade também é influenciada pelo pH e força iônica da solução. (Milano, 1975; Alger, 1990; Kroschwitz, 1990; Barrat & Joanny, 1996)

Os polieletrólitos são utilizados em várias aplicações devido às suas propriedades características. Os polieletrólitos naturais são utilizados como espessantes nas indústrias: de alimentos, farmacêutica e cosmética; polieletrólitos sintéticos são utilizados na indústria de tintas como agentes dispersantes; no tratamento de esgotos como agentes floculantes e em membranas eletroquimicamente ativas, entre outros. (Milano, 1975; Kroschwitz, 1990; Barrat & Joanny, 1996) Em geral, a escolha do polieletrólito para uma certa afinidade é determinada pela sua eficácia e composição da macromolécula, que leva em consideração a rigidez e biodegradabilidade da macromolécula. (Kroschwitz, 1990)

Os polímeros sintéticos de alta massa molecular que são solúveis em água apresentam efetiva redução de atrito em concentrações geralmente muito menores do que as requeridas para biopolímeros. (Morgan & McCormick, 1990)

Os parâmetros morfológicos do “splash” e, conseqüentemente a redução de atrito hidrodinâmico, são grandemente afetados pela rigidez e pela conformação macromolecular da cadeia, que no caso dos polieletrólitos, são

dependentes do pH e da força iônica do meio. (Morgan & McCormick, 1990; Kim *et al.*, 1973; Kim *et al.*, 1988) A extensão da deformação da cadeia polimérica também é afetada pelo solvente, pela concentração do polieletrólito, pela força de cisalhamento, além da quantidade e do tipo de íons presentes. (Morgan & McCormick, 1990; Kim *et al.*, 1993)

Uma das vantagens em se utilizar polieletrólitos para finalidades de redução de atrito hidrodinâmico está relacionada a sua estabilidade quando submetidos ao cisalhamento, ou seja, são mais resistentes à degradação do que polímeros altamente eficazes na redução de atrito hidrodinâmico como PEO, (Kim *et al.*, 1973; Kim *et al.*, 1988) que é um dos mais estudado na literatura. (Little & Wiegard, 1970; Bailey & Kolesve, 1976; Alkschbirs, 1999; Sabadini & Alkschbirs, 2001; Sabadini & Alkschbirs, 2003) A degradação dos polímeros pode ser ocasionada por ação térmica, química ou mecânica e depende de fatores como distribuição da massa molecular, temperatura da solução, interação polímero-solvente, concentração do polímero, intensidade da turbulência, número de passos pelo tubo e geometria do tubo de escoamento. (Moussa & Tiu, 1994; Rho *et al.*, 1996; Lim *et al.*, 2003) A maior resistência à degradação de alguns polieletrólitos, como polissacarídeo, em relação à cadeia linear de PEO é atribuído ao tipo e a quantidade de ligação a ser quebrada. (Kenis, 1971) Alguns estudos (Kim *et al.*, 1974; Deshmukh *et al.*, 1991; D'Almeida & Dias, 1997) verificaram que a estabilidade de polímeros em relação à degradação é diminuída quando se incorporam à cadeia alguns grupos laterais. Uma das evidências da maior estabilidade é observada pela menor variação da porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico ao se passar a solução polimérica diversas vezes por tubos.

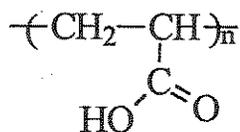
A característica iônica de polieletrólitos permite que estes formem complexos com outros polímeros, alterando a conformação e a mobilidade da cadeia polimérica que são verificadas através de técnicas como fluorescência, (Iliopoulos *et al.*, 1988; Oyama *et al.*, 1989; Soutar & Swanson, 1990) e que refletem na redução de atrito hidrodinâmico.

Apesar da relação entre parâmetros do “splash” e redução de atrito hidrodinâmico para polieletrólitos ser inédita, estudos sobre a hidrodinâmica de polieletrólitos em escoamento elongacional já foram feitos através de medidas de birrefringência (Farrel *et al.*, 1980; Miles *et al.*, 1983) e de espalhamento de luz. (Lee & Muller, 1999)

A seguir, serão discutidas algumas propriedades particulares dos polieletrólitos utilizados no desenvolvimento deste Trabalho: poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), copolímero poli(acrilamida)-poli(ácido acrílico) e goma arábica.

3.1.1) Poli(ácido acrílico), PAA

O PAA é um poliácido cuja unidade monomérica é: (Davidson, 1980)



O grau de ionização, α , do PAA pode ser obtido através da seguinte relação (Equação 21): (Jonsson *et al.*, 1998)

$$pH = pK_a + \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (21)$$

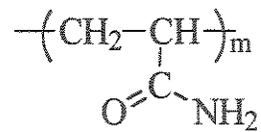
onde pK_a é a constante de acidez do polímero, que para PAA é 4,75. (Davidson, 1980)

Devido à sua característica eletrolítica, o raio de giração do PAA pode ser variado através do pH ou da força iônica da solução. (Morgan & McCormick, 1990)

Alguns estudos na literatura sobre redução de atrito hidrodinâmico (Hand & Williams, 1971; Kim *et al.*, 1973; Kim *et al.*, 1986; Choi, 1989; Kim & Choi, 1990) usando reômetro rotacional para PAA já foram descritos. Dentre os resultados, observou-se que as altas taxas de cisalhamento impostas induziam à deformação do novelo e associações intermoleculares (ligações de hidrogênio) em soluções diluídas de PAA, diminuindo a eficácia da redução de atrito hidrodinâmico. Quando a força iônica foi alterada com a adição de pequena quantidade de NaCl, houve a recuperação da eficiência de redução de atrito devido à quebra das ligações de hidrogênio, sendo que tais modificações moleculares foram monitoradas por técnicas como fluorescência e espectroscopia no infravermelho. No caso de equipamentos como reômetro, os maiores índices de redução de atrito são alcançados com PAA em meio básico (pH em torno de 8), pois nesta situação a cadeia polimérica já está expandida devido à repulsão dos grupos carboxilas, e apenas se orienta no escoamento. Assim, dependendo das condições de escoamento, cadeias flexíveis são mais eficientes na redução de atrito enquanto em outras, cadeias estendidas se sobressaem. (Morgan & McCormick, 1990)

3.1.2) Poliacrilamida, PAM

A PAM é uma polibase solúvel em água, cuja unidade de repetição é: (Davidson, 1980)



Poli(acrilamidas) de elevada massa molecular apresentam comportamento não-Newtoniano com o aumento da taxa de cisalhamento causando diminuição nas medidas de viscosidade. (Davidson, 1980)

A estrutura da PAM é linear, flexível, pode ser facilmente polimerizada a elevadas massas moleculares e difere de PEO por ser menos susceptível a degradação quando submetida ao cisalhamento. (Morgan & McCormick, 1990) Em estudos feitos em tubos capilares, a eficiência da redução de atrito após vários ciclos de bombeamento para PAM permaneceu praticamente inalterada enquanto que para PEO houve significativa variação. (Kenis, 1971; Kim *et al.*, 1974)

Por apresentar estas características, diversos estudos relacionando a alta viscosidade elongacional da PAM à redução de atrito hidrodinâmico foram estabelecidos. (Mumick *et al.*, 1994; Cowan *et al.*, 2001a; Cowan *et al.*, 2001b) Alguns autores estabeleceram índices de redução de atrito para PAM da ordem de 60-70%, comparáveis ao do PEO, (Kenis, 1971; Kim *et al.*, 1974; Deshmukh *et al.*, 1991) embora outros tenham estabelecido índices em torno de 40% para concentrações em torno de 2 ppm. (Mumick *et al.*, 1994; Cowan *et al.*, 2001a; Cowan *et al.*, 2001b) As condições experimentais tais como a taxa de cisalhamento imposta, a velocidade de rotação do reômetro, a faixa de concentração estudada e a massa molecular do polímero, interferem na eficiência da redução de atrito hidrodinâmico e podem explicar as diferenças observadas. (Kroschwitz, 1990)

Outro indício de que a PAM é tão visco-elástica quanto PEO está relacionada aos jatos gerados na saída de tubos capilares (Figura 19) (Goldin

et al., 1969). A adição de polímeros altamente visco-elásticos como PAM e PEO em água, tornam os jatos menos fragmentados e a formação de gotas no jato, devido às forças capilares, também são inibidas em relação a fluidos Newtonianos (água) e não-Newtonianos inelásticos como PAA. (Goldin *et al.*, 1969; Harrison *et al.*, 1999)

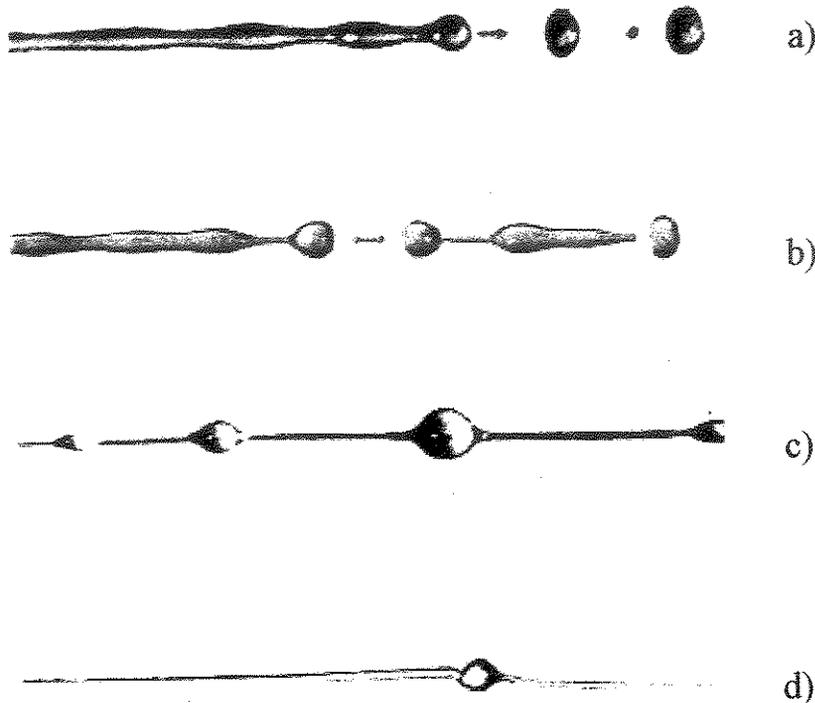
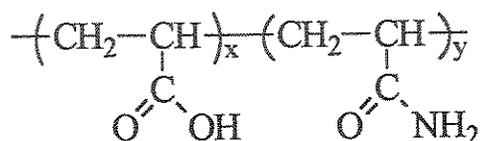


Figura 19. Jatos gerados por tubos capilares para: a) fluidos Newtonianos (água); não Newtonianos: b) PAA (inelástico); c) PEO; d) PAM (ambos visco-elásticos). (Goldin *et al.*, 1969)

A maioria das supostas poli(acrilamidas) puras são hidrolisadas em alguma extensão, mas geralmente menos do que 1%. A taxa de hidrólise em pH neutro é lenta, sendo que pode ser catalisada com adição de ácido ou base. (Davidson, 1980) A hidrólise da PAM leva a alterações na transição “coil-strech” relacionada à viscosidade elongacional, que ocorre quando a taxa de

cisalhamento crítica excede o inverso do tempo de relaxação macromolecular. (Odell *et al.*, 1988)

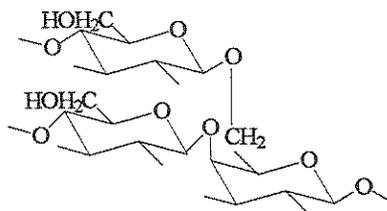
Um dos produtos da hidrólise parcial da PAM é o co-PAM-PAA: (Morgan & McCormick, 1990)



A presença do grupo carboxila na cadeia polimérica de PAM afeta a expansão, flexibilidade e volume hidrodinâmico do polímero, afetando o rendimento da redução de atrito hidrodinâmico. (Morgan & McCormick, 1990)

3.1.3) Goma Arábica

A goma arábica é encontrada na natureza como um complexo polissacarídeo neutro ou levemente ácido contendo cátions de cálcio, magnésio e potássio, cuja unidade de repetição é: (Whistler & Smart, 1953; Davidson, 1980)



As determinações de massa molecular para goma arábica dão resultados variáveis. Geralmente, os valores de massa molecular média aceitáveis são de

$2,5 \times 10^5$ e $5,8 \times 10^5$, mas estudos baseados em medidas de viscosidade forneceram intervalos de $2,6 \times 10^5$ a $1,2 \times 10^6$ g.mol⁻¹. (Davidson, 1980)

A goma é extraída de uma pequena árvore da espécie *Acácia*, família Leguminosae. Conseqüentemente, produtos com diferentes propriedades podem ser comercializados dependendo da sua qualidade e do local de origem, sendo que isto também interfere na sua solubilidade, viscosidade e outras propriedades físicas. (Whistler & Smart, 1953) Outros fatores como idade da árvore, tempo de armazenamento e condições climáticas também alteram as propriedades físico-químicas. (Davidson, 1980) Isto torna os estudos de redução de atrito mais complexos do ponto de vista molecular.

A estrutura da cadeia composta de celulose torna o polissacarídeo semi-flexível, sendo que a expansão da cadeia varia com o pH, atingindo um máximo próximo a pH 6-7, e também com a adição de eletrólitos. (Davidson, 1980)

Devido à sua influência sobre a viscosidade, textura e consistência, além do baixo custo, solubilidade em água, a goma arábica é vastamente empregada na indústria alimentícia em detrimento de outros hidrocolóides. (Mothé & Rao, 1999)

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1) Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento desta Tese foram:

- Polieletrólitos sintéticos: PAA (Aldrich, MM: 2×10^3 ; $4,5 \times 10^5$; $7,5 \times 10^5$; $1,25 \times 10^6$; 3×10^6 e 4×10^6 g.mol⁻¹); co-PAM-PAA (Aldrich, MM 15×10^6 g.mol⁻¹); PAM (BDH, MM 5×10^6 g.mol⁻¹).
- Polieletrólito natural: goma arábica (Sigma, MM $2,6 \times 10^5$ - $1,2 \times 10^6$ g.mol⁻¹). (Davidson, 1980)
- Polímero sintético: PEO (Aldrich, MM 4×10^6 g.mol⁻¹ e 5×10^6 g.mol⁻¹).
- Solventes: água deionizada, H₂O (mQ) e água deuterada, D₂O (Merck).
- Hidróxido de sódio, NaOH (Merck); ácido clorídrico, HCl (Vetec); cloreto de sódio, NaCl (Nuclear).

4.2) Métodos

4.2.A) Preparação das Soluções Utilizadas

As soluções poliméricas de PAA de MM $4,5 \times 10^5$, $7,5 \times 10^5$, $1,25 \times 10^6$ g.mol⁻¹, co-PAM-PAA, goma arábica, PEO e PAM foram preparadas segundo uma adaptação do procedimento sugerido por Little e Wiegard (1970): a massa pesada em balança analítica foi espalhada cuidadosamente sobre a água deionizada contida num béquer e deixada em repouso por um dia, sendo após este período homogeneizada e transferida para o balão volumétrico. Após aproximadamente 1 hora, esta solução estoque foi utilizada para preparar as

demais soluções através de diluição. As soluções preparadas foram mantidas num banho termostatizado a temperatura de 25 °C antes de serem utilizadas.

Nos experimentos de PAA de MM $1,25 \times 10^6$ e 4×10^6 g.mol⁻¹ cujo pH foi variado, este foi ajustado com algumas gotas de soluções de HCl 2 mol.L⁻¹ e NaOH 4 mol.L⁻¹ até que se obtivesse o pH desejável.

Para as soluções poliméricas de PAA de MM 3×10^6 e 4×10^6 g.mol⁻¹ que apresentaram baixa solubilidade em água, um outro procedimento de preparação foi feito: em um béquer foi colocada água deionizada e sobre esta acrescentada a massa de PAA a fim de se obter uma concentração de 20 ppm, sendo mantida em “banho-maria” a 60 °C e sem agitação por 24 horas. Após este período, foi acrescentada à solução mais uma quantidade de PAA que correspondia a uma adição de 20 ppm (previamente preparada no dia anterior) e o sistema colocado sob agitação magnética por aproximadamente 8 horas. Esta operação foi repetida até que se atingisse a concentração final desejada. Este procedimento foi também utilizado na preparação da solução de PAA 4×10^6 g.mol⁻¹ em NaCl 0,1 mol.L⁻¹.

As soluções de PAM de baixa concentração (2 a 14 ppm) foram preparadas por gravimetria, obtendo-se maior precisão neste método ao se utilizar a balança analítica. As soluções de menor concentração foram preparadas a partir de uma solução estoque mais concentrada, também preparada por gravimetria.

4.2.B) Reprodutibilidade das Gotas

Para o início do estudo do “splash” foi necessário verificar a reprodutibilidade das gotas geradas pela válvula solenóide, já que o seu tamanho influencia a formação do “splash” devido à transferência de energia

potencial e cinética ocorrida no impacto. (Macklin & Metaxas, 1976; Rodriguez & Mesler, 1985)

Em cinco pequenos béqueres foram pesadas em balança analítica 10 gotas de água liberadas pela válvula solenóide. O valor médio obtido da massa de cada gota de água foi de (26 ± 1) mg. Como as densidades das soluções poliméricas são praticamente constantes e iguais às da água, e a tensão superficial não varia significativamente (uma vez que os estudos são desenvolvidos com soluções muito diluídas), a massa média de uma gota de solução polimérica na faixa de concentração estudada é praticamente igual a da água.

Outros fatores que poderiam afetar a formação da gota, como a ação mecânica do funcionamento da válvula e o tempo de abertura da válvula, foram ajustados previamente de forma a gerar gotas de massas reprodutíveis. (Alkschbirs, 1999)

4.2.C) Aparato Experimental

O aparato experimental que permite produzir e capturar a formação do “splash” de forma reprodutível está representado na Figura 20. (Alkschbirs, 1999) Uma foto do esquema experimental em escala real pode ser observada num dia de trabalho (Apêndice 1).

Sobre uma placa de ferro metálica está fixada uma régua metálica (5) de 2 m de comprimento, sendo que a placa pode ser nivelada por 4 parafusos situados na sua base. Isto tende a reduzir possíveis vibrações que interfiram no experimento.

Uma base magnética Mitutoyo é presa à régua de tal forma que a altura da queda da gota possa ser variada, embora neste estudo a altura foi mantida constante e igual a (183 ± 1) cm. Esta base magnética comporta o conjunto que

irá produzir as gotas de massas constantes: um frasco de Mariotte (1) que armazena o líquido, uma válvula solenóide (2) (Cole Parmer Instrument Co., 3 vias, 1,5 W, 30 Psi) que libera as gotas através do acionamento manual do circuito eletrônico (3) e que é alimentado por uma fonte $\pm 12V$ (4), e um tubo de vidro. As soluções percorrem este caminho por tubos de Teflon de diâmetro 0,5 mm.

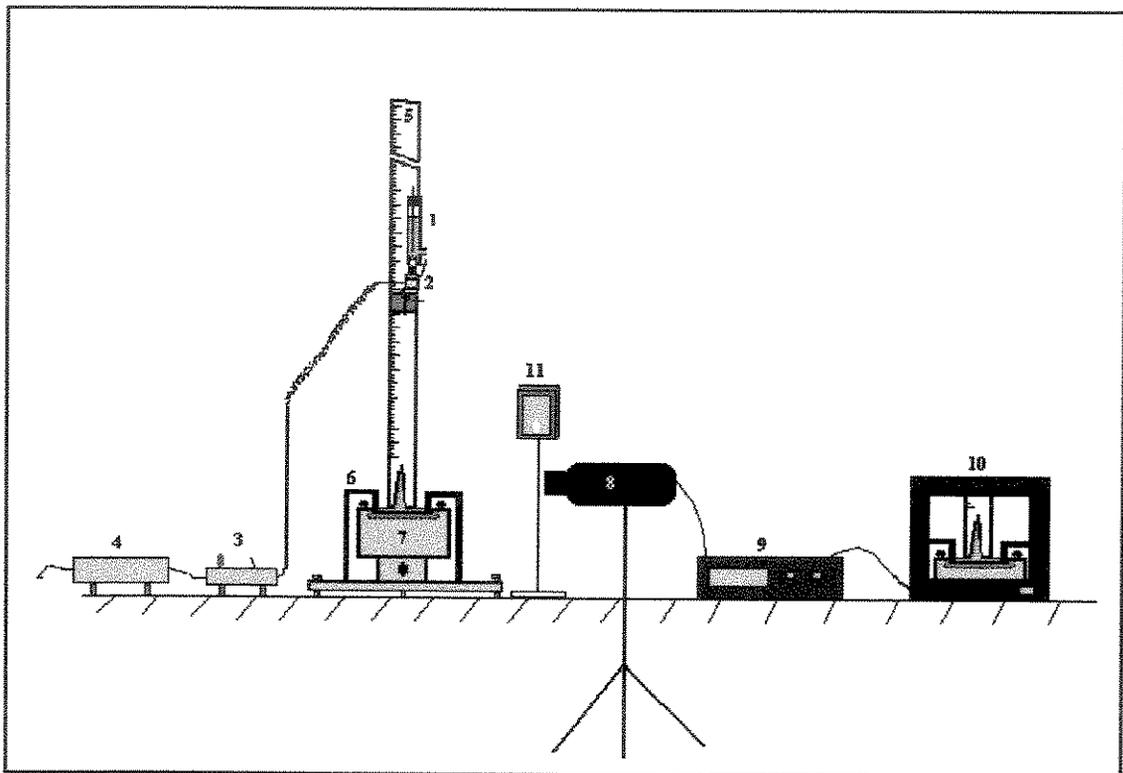


Figura 20. Esquema do aparato experimental utilizado para a geração e captura das imagens do “splash”.

A utilização do frasco de Mariotte (1) permite que o escoamento seja pequeno e constante, estabelecendo uma vazão constante e precisa e eliminando possíveis pulsações. (Andrade *et al.*, 1986)

A câmara de impacto (7) onde ocorre o “splash” consiste de um compartimento de alumínio termostatzado a $(25,0 \pm 0,5)$ °C fixo sobre um elevador com parafuso micrométrico, localizado sobre a placa de ferro.

Dentro da câmara de impacto são colocadas uma placa de Petri, contendo a solução em estudo (que será denominada de líquido alvo), e uma chapa de aço inoxidável (imersa na solução) que é presa na placa de ferro por duas alças laterais (6). A profundidade do líquido alvo pode ser variada pela variação da altura do compartimento termostatzado através de ajuste no parafuso micrométrico. Na maioria dos estudos desenvolvidos, a profundidade do líquido alvo (distância da superfície do líquido alvo até a chapa de aço) foi mantida constante em $(0,30 \pm 0,05)$ cm. Esta profundidade foi medida utilizando-se um paquímetro manual de profundidade Mitutoyo.

4.2.C.1) Filmagem do Impacto de Gotas

As estruturas formadas no impacto de gotas foram filmadas de frente para o evento, utilizando-se uma câmera (8) (Sony 3 CCD Color Video Camera DXC-9000), como pode ser observado na Figura 20.

A câmera foi ajustada no módulo “shutter speed” = $1/10000$ s e velocidade de 30 quadros/s (Apêndice 2), sendo que esta foi conectada ao adaptador (Sony CMA-D7) e este ao vídeo cassete (9) (Panasonic SVHS Ag-1980) e à TV (10) (14” Panasonic), permitindo a gravação em fitas VHS e a visualização das imagens.

Para se obter a iluminação apropriada, uma lâmpada de halogênio (11) de 300 W foi colocada em direção à câmera de impacto.

4.2.D) Digitalização e Tratamento das Imagens

Após a filmagem do “splash”, as imagens gravadas em fita VHS podem ser “congeladas” e digitalizadas através de uma placa de digitalização Media Cybernetics e gravadas no computador. Os parâmetros morfológicos, como por exemplo a altura do jato Rayleigh, podem ser determinados usando o programa computacional Image Pro Plus 3.0 (Figura 21 a e b). Neste caso, a filmagem prévia de uma escala externa (paquímetro) permite a calibração do programa. Em média, 60 imagens de impacto de gotas foram filmadas.

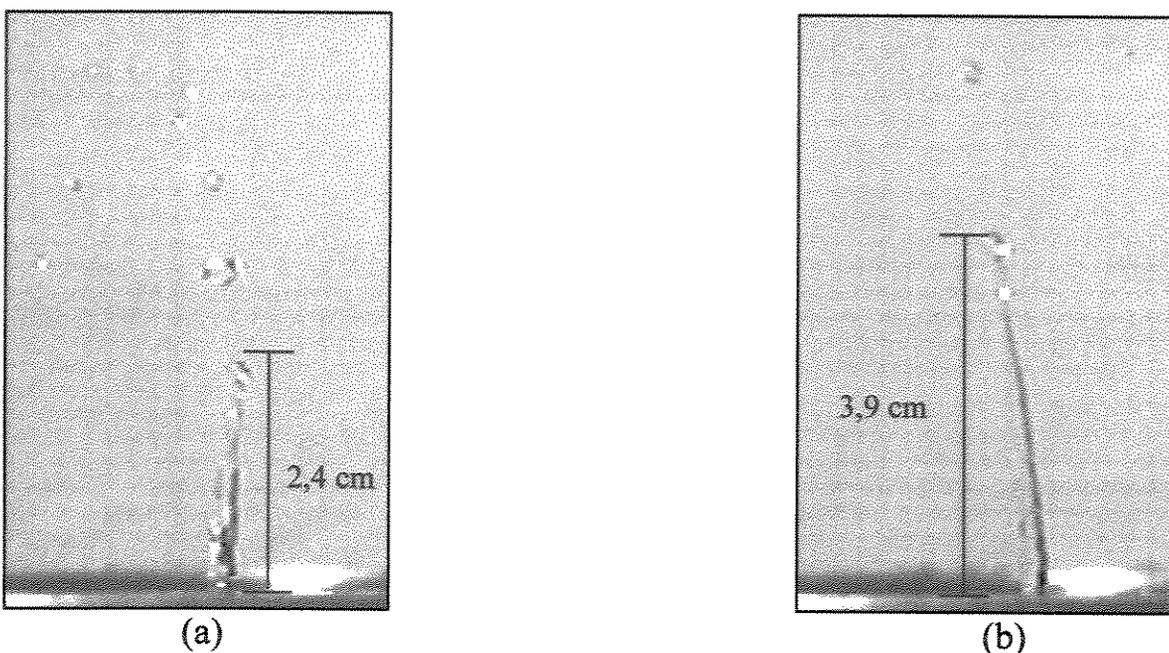


Figura 21. Medida da altura do jato Rayleigh para: a) água; b) solução polimérica de PAM ($5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 2 ppm).

A altura do jato foi determinada da sua base até o final, incluindo as gotas que porventura estavam conectadas ao jato.

O procedimento estatístico utilizado para o tratamento das imagens se sucedeu da seguinte maneira: para cada conjunto de 60 valores foi feita a média aritmética e o desvio padrão dos 10 valores maiores de alturas de jato. Isto foi possível devido a grande quantidade de imagens obtidas e, a escolha

dos 10 valores mais altos dos jatos para o cálculo da média como sendo um valor mais provável devido às limitações temporais da câmera (Apêndice 2).

A grande quantidade de imagens obtidas e o subsequente tratamento estatístico são necessários devido ao não sincronismo entre o tempo de captura da câmera e o instante do impacto da gota. O tempo de captura de duas imagens sucessivas é de aproximadamente 33 ms. Uma vez que o “splash”, desde o instante do impacto da gota até o colapso final do jato Rayleigh dura aproximadamente 200 ms, somente 5-6 quadros do evento podem ser capturados. Neste caso é possível obter o jato Rayleigh fora da altura máxima, ou seja, quando este ainda está subindo ou quando já está voltando (Apêndice 2). No entanto, a amostragem de 60 quadros para cada parâmetro estudado mostrou-se adequada.

4.2.E) Medidas de Algumas Propriedades Físico-Químicas

Algumas propriedades físico-químicas das soluções estudadas foram obtidas, utilizando-se os seguintes instrumentos:

- densidade: densímetro Density Meter DMA 58;
 - viscosidade de cisalhamento: viscosímetro de Ostwald 50;
 - tensão superficial: tensiômetro Sigma 701 System Unit (método da placa de Wilhelmy);
 - pH: pHmetro Orion Model 410A contendo um eletrodo de vidro de Ag/AgCl calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0 (Synth).
- Todas as propriedades foram medidas a temperatura de $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

CAPÍTULO 5

MORFOLOGIA DO “SPLASH”

5.1) Modificações Morfológicas Observadas na Visualização do “Splash” em Profundidade de 0,30 cm do Líquido Alvo

Na Figura 22 estão apresentados dois quadros representativos da formação da coroa e do jato Rayleigh para água, solução de PAA ($1,25 \times 10^6$ g.mol⁻¹, 40 ppm), solução de PEO (4×10^6 g.mol⁻¹, 40 ppm) e solução de PAM (5×10^6 g.mol⁻¹, 2 ppm), respectivamente.

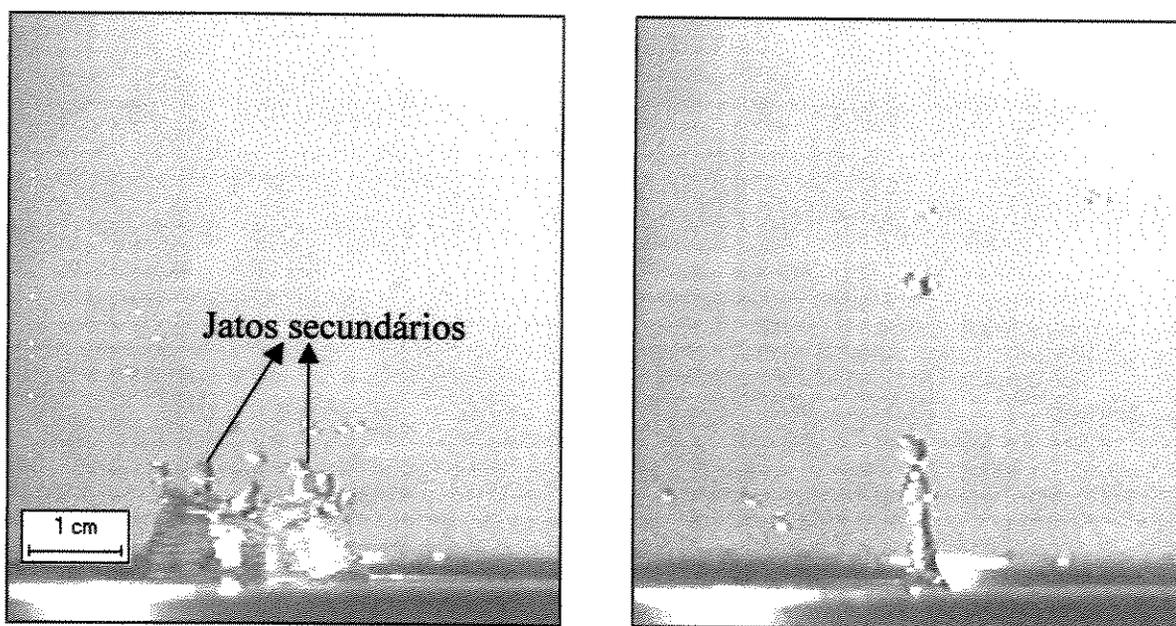


Figura 22. Imagens comparativas da deformação do líquido que representam a formação da coroa e do jato Rayleigh para água.

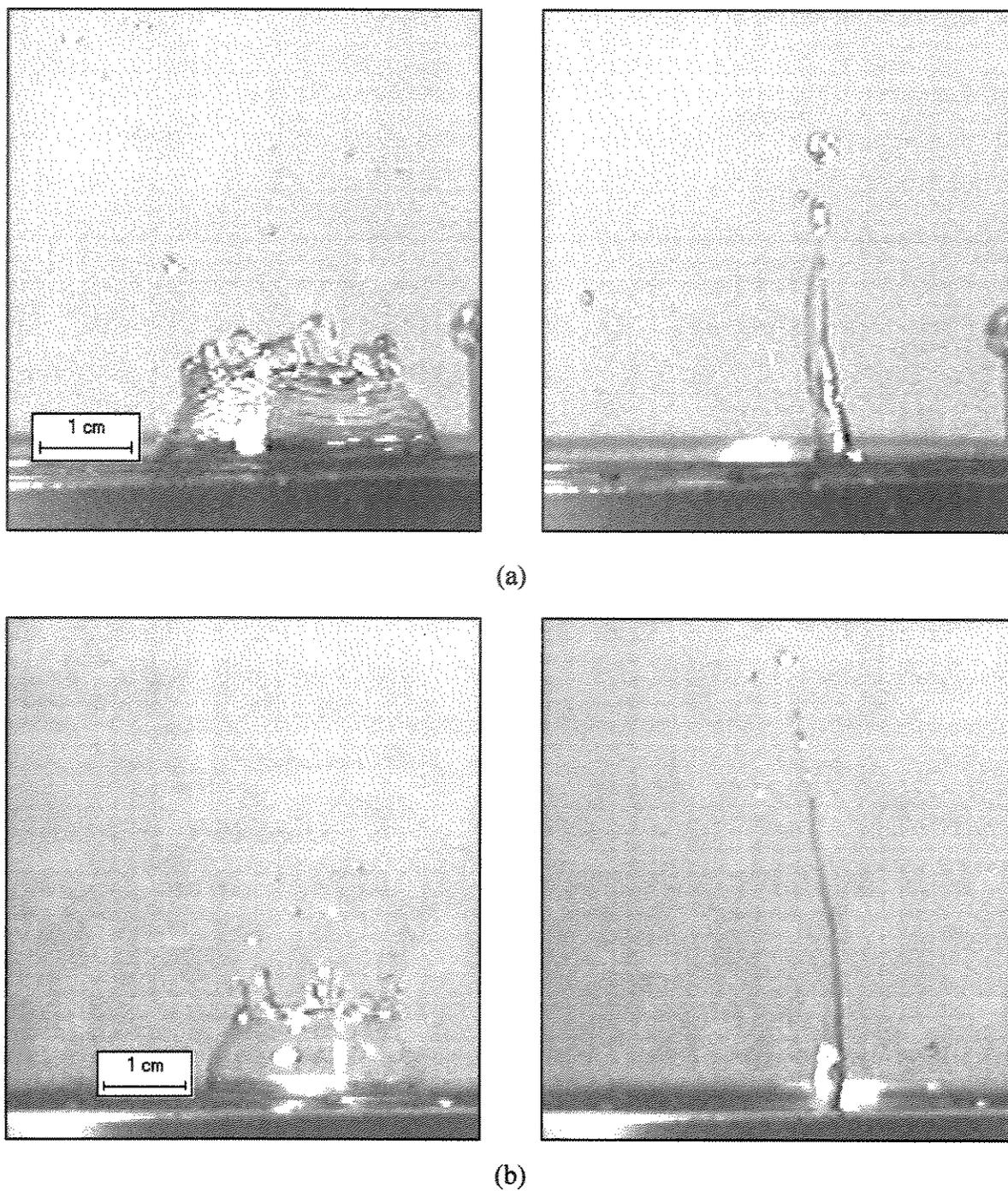


Figura 22. (continuação) Imagens comparativas da deformação do líquido que representam a formação da coroa e do jato Rayleigh para: a) solução de PAA ($1,25 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 40 ppm); b) solução de PEO ($4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 40 ppm).

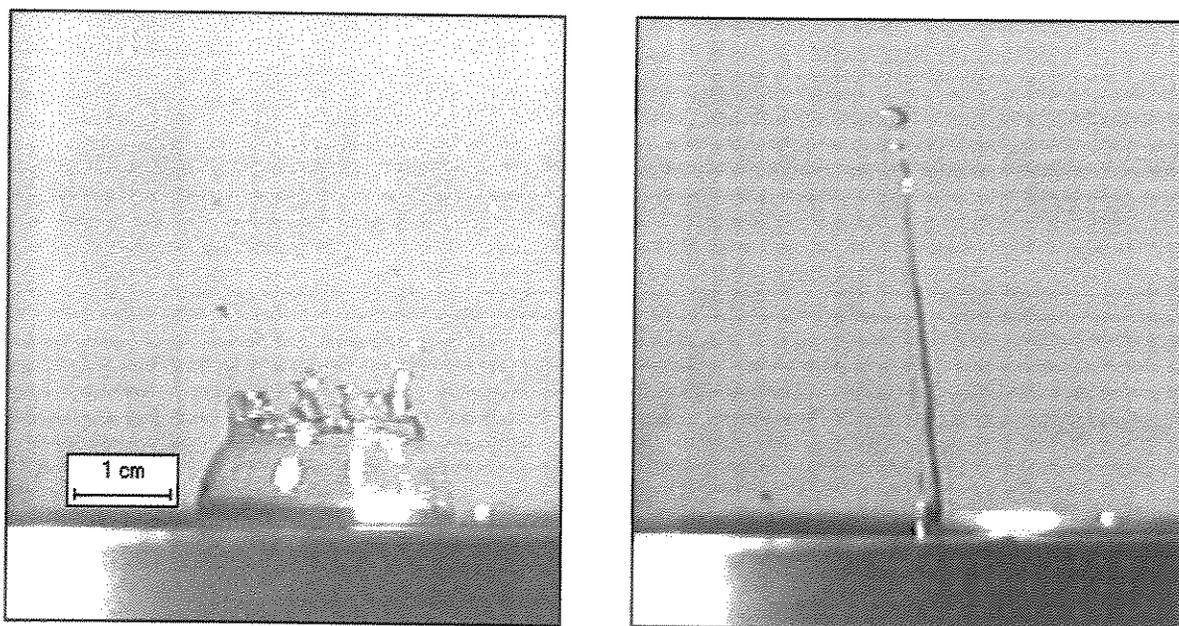


Figura 22. (continuação) Imagens comparativas da deformação do líquido que representam a formação da coroa e do jato Rayleigh para solução de PAM ($5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 2 ppm).

É importante ressaltar que as imagens expostas na Figura 22 foram obtidas em intervalos temporais diferentes devido à limitação temporal da câmera (Apêndice 2) e também do atraso no tempo de retração da gota causado pelo polímero em solução. (Bergeron *et al.*, 2000)

Pode-se observar que a baixa concentração de polímero (PAA, PEO e principalmente PAM) altera as estruturas do “splash”, principalmente a altura e a morfologia do jato Rayleigh.

A significativa diferença de altura do jato da água em relação às soluções poliméricas é atribuída à viscosidade elongacional destas. No impacto da gota contra a superfície líquida, conforme já apresentado no item 2.1, ocorre um processo mais turbulento para água causando dissipação de energia e, conseqüentemente a altura do jato Rayleigh será menor; no caso da solução polimérica, ao sofrer o impacto, as moléculas do polímero irão se

estender, absorvendo a energia dos vórtices formados no processo turbulento e, conseqüentemente, no processo de retração da gota, a amplitude do jato Rayleigh será maior, pois a energia dissipada será menor (este aspecto energético será discutido detalhadamente no item 5.3). Outro aspecto importante que a viscosidade elongacional da solução polimérica confere ao processo do “splash” está relacionada a velocidade de retração da gota após o impacto. Bergeron *et al.* (2000) constataram que a adição de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de PEO $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ causava um atraso na retração da gota expandida, diminuindo o “rebound” da gota em superfícies hidrofóbicas. Um esquema deste processo pode ser observado na Figura 23. (Klein, 2000)

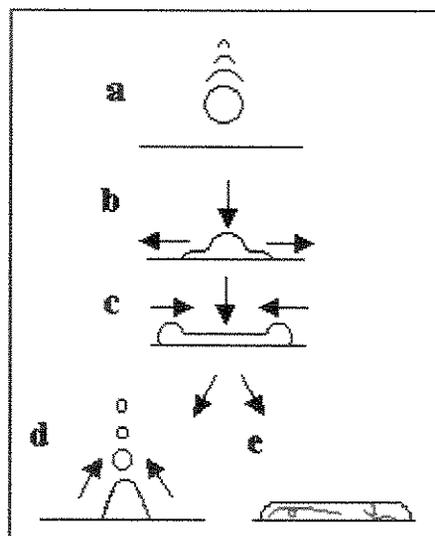


Figura 23. (a-c) Esquema da trajetória da queda de uma gota caindo em uma superfície sólida; c) a gota atinge diâmetro máximo e inicia a retração da superfície hidrofóbica; d) a água retrai rapidamente e é ejetada da superfície; e) adição de polímero flexível de cadeia longa retarda a retração como resultado do aumento da viscosidade elongacional. (Klein, 2000)

Esta propriedade das soluções poliméricas faz com que na aplicação de inseticidas em plantas (superfícies hidrofóbicas) ocorra um maior aproveitamento da ação de herbicidas e pesticidas, diminuindo também a contaminação do solo por estes. (Bergeron *et al.*, 2000)

Comparando-se a morfologia do jato Rayleigh da água com as das soluções poliméricas, observa-se que para estes são menos fragmentados e se constituem de finos filamentos, revelando um comportamento visco-elástico. (Goldin *et al.*, 1969; Mun *et al.*, 1998; Sabadini & Alkschbirs, 2002) São observadas também gotas secundárias produzidas quando os jatos atingem amplitude máxima. Isto ocorre quando as forças capilares se sobrepõem às forças inerciais, originando oscilações capilares que se voltam para o centro da coluna líquida, gerando as gotas ao longo do jato. (Rayleigh, 1879; Mourougou-Candoni *et al.*, 1997)

Pode-se observar que, para soluções de PEO e PAM, os jatos são mais visco-elásticos do que para PAA, que é um fluido não-Newtoniano inelástico. Comparando-se os jatos de PEO e PAM, pode-se inferir que o caráter visco-elástico é mais acentuado para PAM com um jato mais alongado. Tais comportamentos são semelhantes com os jatos gerados por tubos capilares apresentados na Figura 19 (Capítulo 3).

A visco-elasticidade pode ser observada também nos jatos secundários que se formam no topo da coroa das soluções poliméricas que se apresentam mais alongados e menos fragmentados em relação ao da água.

A combinação das condições hidrodinâmicas com as características da solução polimérica é muito importante para o que se quer observar. Nas condições hidrodinâmicas estudadas, o jato Rayleigh para as soluções de PAM, no intervalo de concentração de 10 a 100 ppm (de 10 em 10 ppm), não foi observado em concentrações maiores que 20 ppm, o que pode ser atribuído

à alta viscosidade de cisalhamento. O reflexo da alta viscosidade pode ser observado na estrutura da coroa (Figura 24) formada nesta condição.

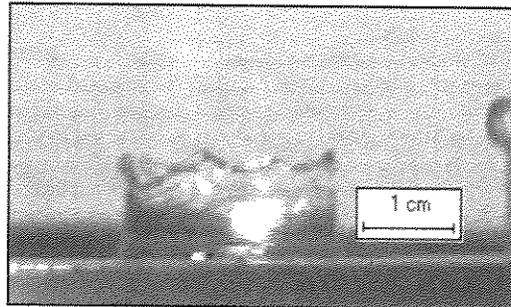
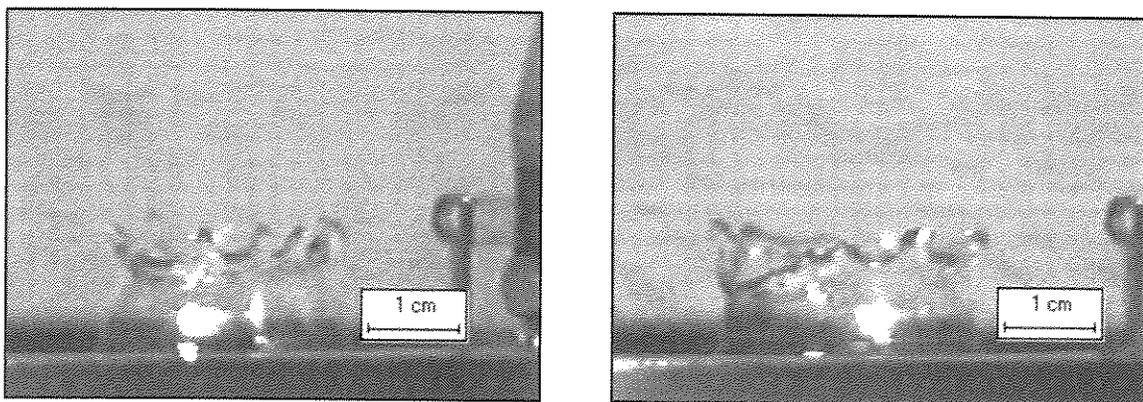


Figura 24. Imagem da coroa para solução de PAM 100 ppm.

Apesar da solução de PAM 100 ppm ser visco-elástica, a coroa na condição hidrodinâmica estudada se assemelha a da água, com jatos secundários mais curtos, mas com menor fragmentação, e as paredes da coroa se mostram mais espessas. Este comportamento é mais acentuado com o aumento da concentração da solução de PAM (Figura 25).



(a)

(b)

Figura 25. Imagens da coroa de soluções de PAM: a) 20 ppm; b) 50 ppm.

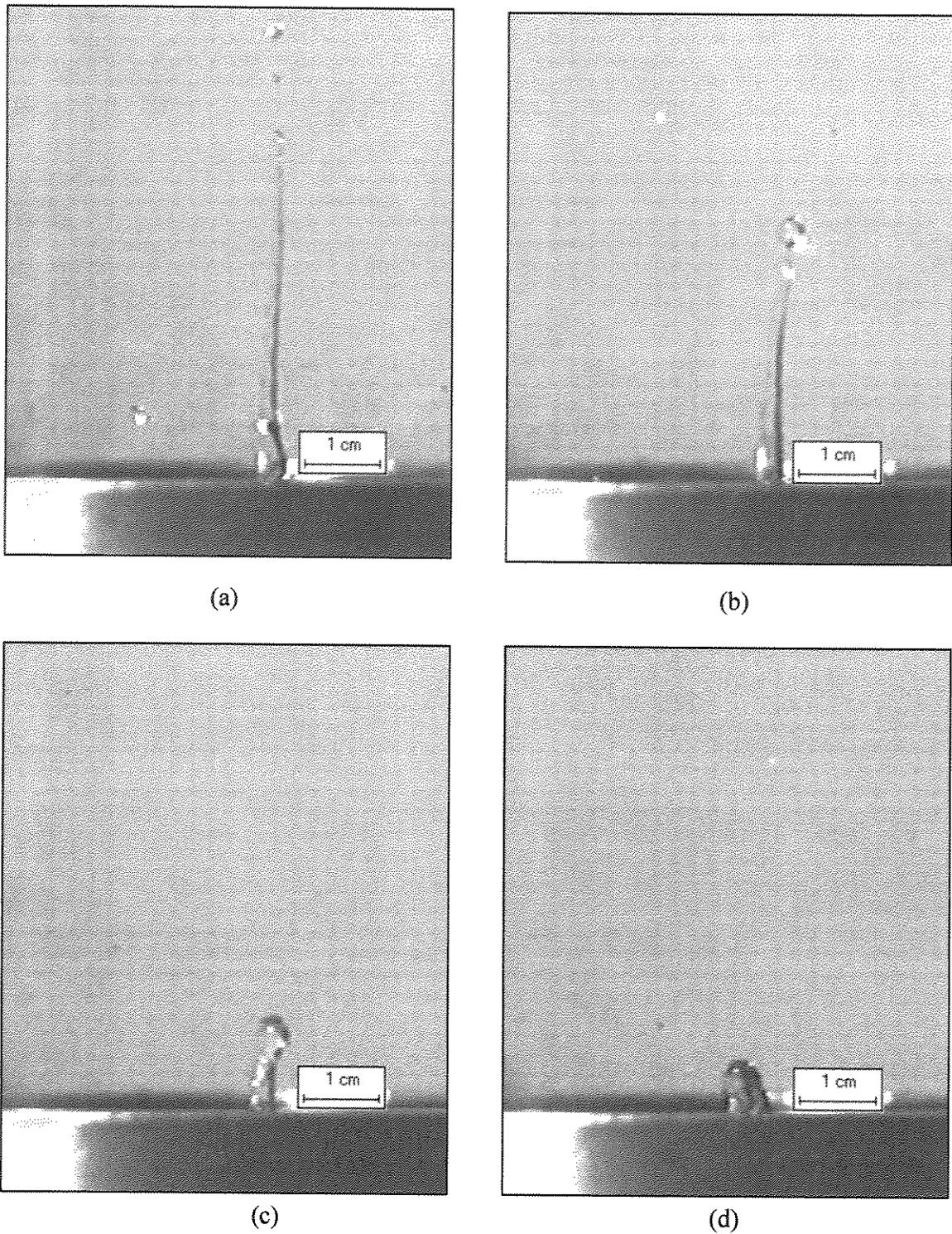


Figura 26. Imagens do jato Rayleigh para soluções de PAM: a) 2 ppm; b) 4 ppm; c) 8 ppm; d) 14 ppm.

Quando a componente viscosa foi diminuída com a diminuição da concentração de PAM (2 a 14 ppm, em intervalos de 2 ppm), houve a formação do jato Rayleigh, atingindo amplitude máxima em 2 ppm com a diminuição até praticamente sua extinção em 14 ppm (Figura 26).

Pode-se observar que com o aumento da concentração há uma progressiva diminuição da altura do jato e conseqüentemente um alargamento da base, reflexo da alta viscosidade.

A alta capacidade elongacional da PAM em relação ao PEO pode também ser observada nas estruturas da coroa quando a profundidade do líquido alvo foi diminuída para 0,16 cm.

5.2) Modificações Morfológicas Observadas na Visualização do “Splash” em Profundidade de 0,16 cm do Líquido Alvo

Os estudos com PEO e PAM 5×10^6 g.mol⁻¹ foram feitos nesta condição hidrodinâmica pelo fato de que, como dito anteriormente, em 0,30 cm não houve formação do jato Rayleigh para PAM no intervalo de concentração de 20 a 100 ppm, sendo que a alta viscosidade das soluções (Figura 27) é um indicativo de que a energia de impacto é dissipada no “splash”.

Inicialmente, pretendia-se comparar a morfologia do “splash” para PAM e PEO 5×10^6 g.mol⁻¹ no intervalo de concentração de 0 a 100 ppm, sendo que este estudo foi motivado pelo fato da PAM ser uma macromolécula flexível e apresentar um comportamento visco-elástico (Poole & Escudier, 2003) tão pronunciado quanto ao do PEO. No entanto, a PAM não possui atividade superficial conforme observado na Figura 28.

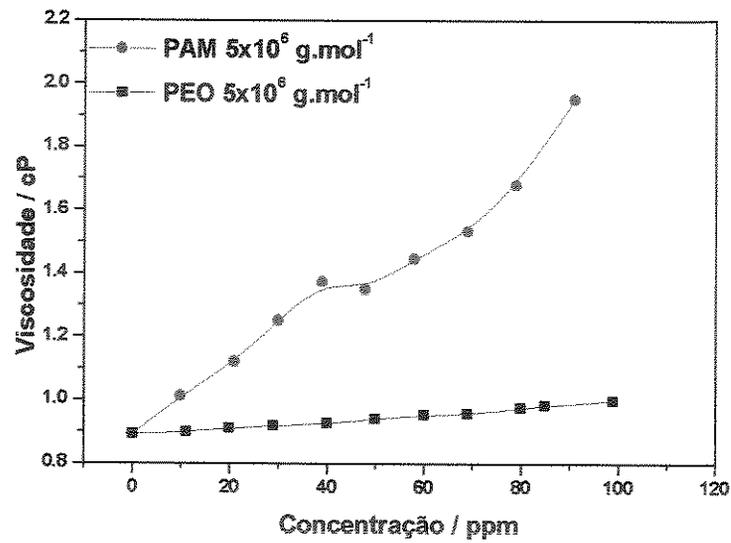


Figura 27. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para soluções de PEO e PAM.

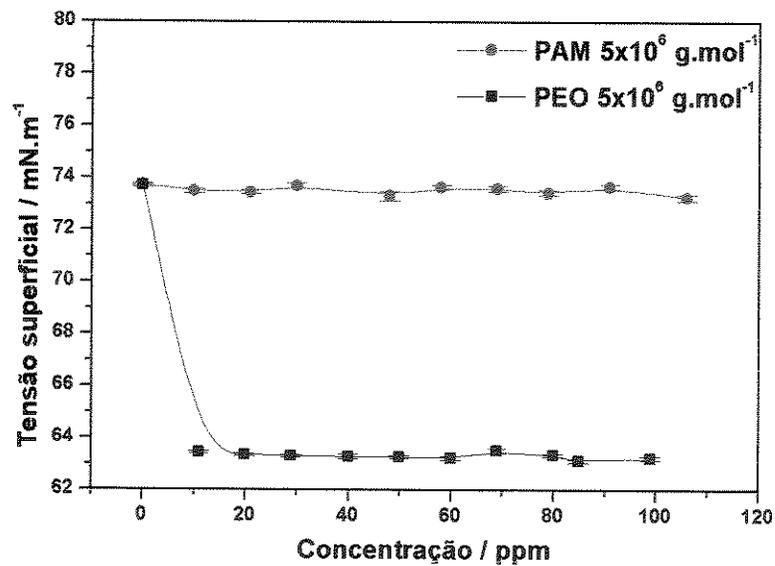


Figura 28. Tensão superficial em função da concentração para soluções de PEO e PAM.

Pelo fato de parte das moléculas de PEO se orientarem na interface e as da PAM não, desejava-se com este estudo analisar se as modificações morfológicas do “splash” eram atribuídas a efeitos de elasticidade superficial (Scott & Stephens, 1972) ou de “bulk” da solução polimérica. Estudos posteriores, como será discutido detalhadamente no item 6.2, mostram que a deformação dos líquidos do alvo e da gota e, conseqüentemente a amplitude do jato Rayleigh, são pouco dependentes da elasticidade superficial.

Quando a profundidade do líquido alvo foi diminuída, o impacto da gota foi desenvolvido em um regime mais turbulento. A componente viscosa do líquido alvo que dissipa energia também foi diminuída, e o comportamento visco-elástico da PAM (40 ppm) pode ser observado nos jatos secundários finos e alongados que se formaram no topo da cora, mostrando-se até mesmo mais elásticos (menos fragmentados) em relação aos do PEO (40 ppm) (Figura 29).

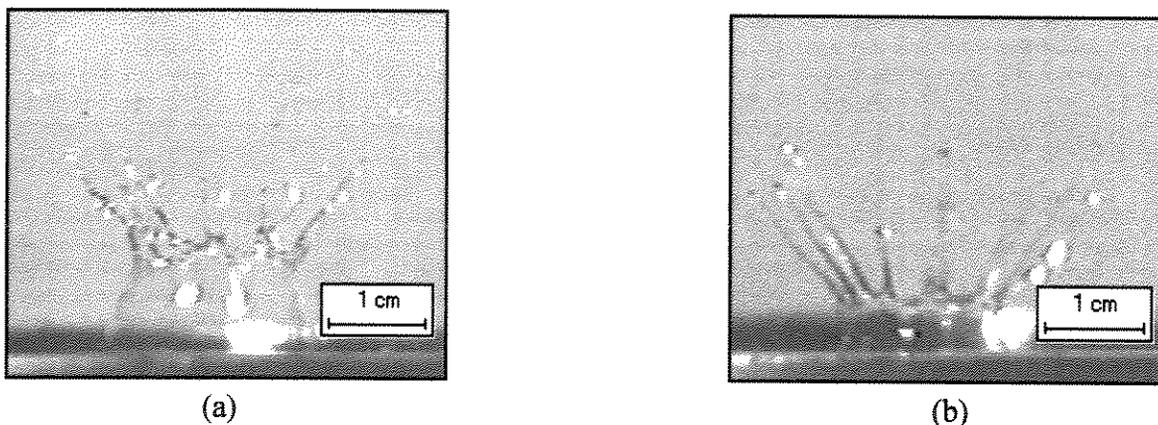


Figura 29. Imagens: a) coroa do PEO; b) coroa da PAM, ambos em 40 ppm.

Em baixas concentrações já é possível observar a visco-elasticidade da PAM nos jatos secundários no topo da coroa, sendo que o caráter visco-elástico aumenta com o aumento da concentração (Figura 30), embora ainda haja alguma fragmentação quando comparado a imagem da Figura 29.b.

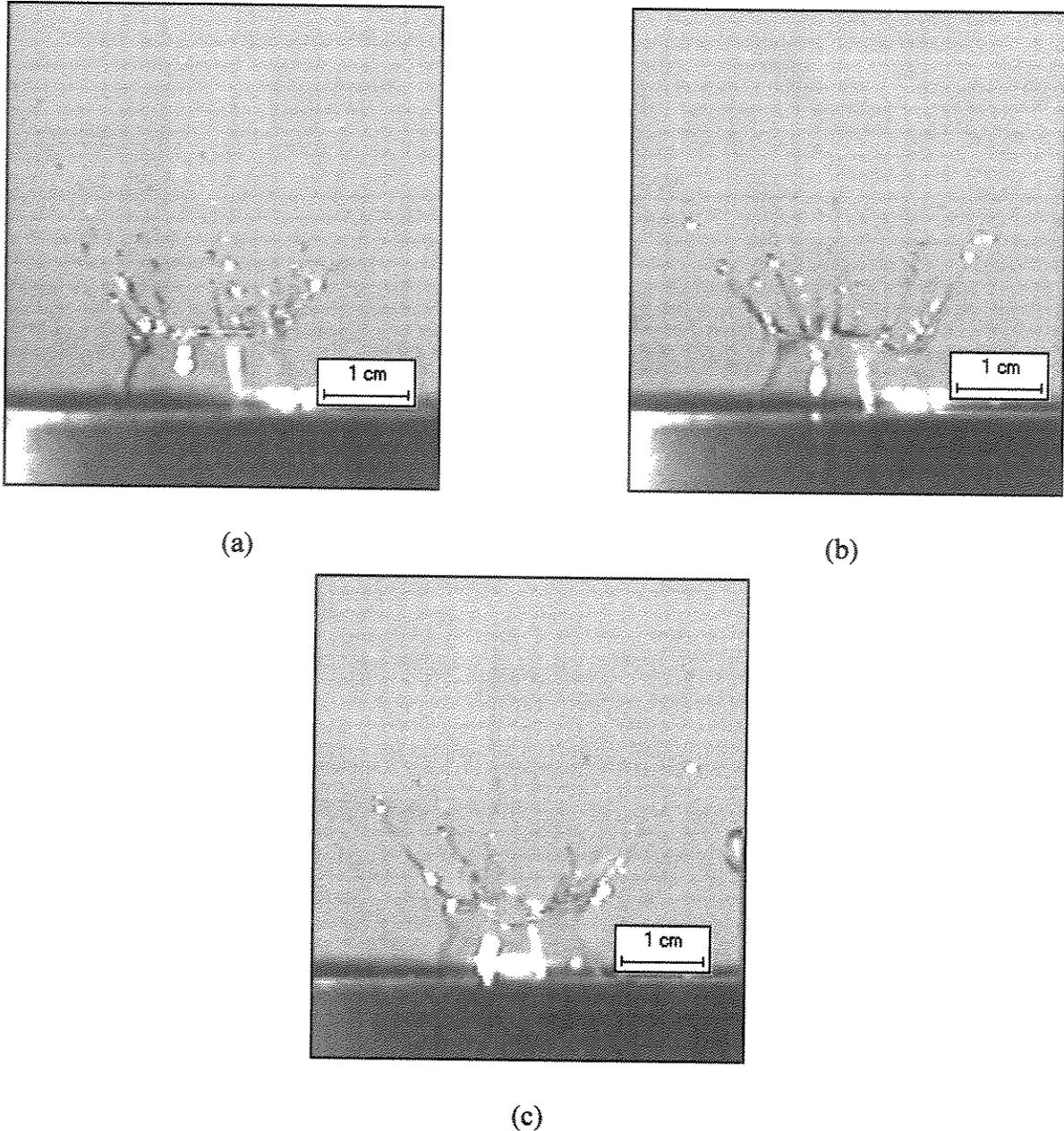


Figura 30. Imagens da coroa para soluções de PAM: a) 4 ppm; b) 10 ppm; c) 14 ppm.

Para esta profundidade de líquido alvo não foi observado jato Rayleigh para PEO e PAM. Segundo Wang e Chen (2000), a ausência do jato Rayleigh é atribuída à transferência da energia de impacto para a energia cinética da

coroa e, posteriormente, dissipada nos jatos altamente alongados no topo da coroa. Isto poderia ser um dos motivos pelos quais não ocorre formação de jato. Além disso, Alkschbirs (Tese de Doutorado) constatou em experimentos de permutação entre água e solução de PEO do líquido da gota e do alvo na profundidade do alvo de 0,30 cm, que aproximadamente 70% da energia utilizada na formação do jato Rayleigh provém do líquido alvo. Portanto, é possível que diminuindo a profundidade do líquido alvo, a contribuição energética para formação do jato Rayleigh foi diminuída e a coroa constituída basicamente pela gota, não se observando jato para PEO e PAM.

5.3) Aspectos Energéticos do “Splash”

As energias armazenadas nas estruturas da coroa, da cavidade e do jato Rayleigh foram estimadas através das Equações 16, 17 e 18, respectivamente, para água e soluções de PAA ($1,25 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 40 ppm) e de PEO ($4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, 40 ppm), permitindo avaliar o processo de conservação de energia de impacto (calculada pela Equação 15) nos processos do “splash” (Tabela 1). As características do líquido da gota que gerou o “splash” foram: $R_d = 1,78 \times 10^{-3} \text{ m}$ e $\sigma = 73,7 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ (água), $77,1 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ (PAA) e $62,5 \pm 0,1 \text{ mN.m}^{-1}$ (PEO).

Na Tabela 1 pode-se observar que o raio e a altura da coroa se mantêm aproximadamente constantes para água e soluções poliméricas, sugerindo que as energias armazenadas nestas estruturas são praticamente as mesmas. Assim, as pequenas diferenças observadas nas energias da cavidade e principalmente da coroa podem ser atribuídas às aproximações do modelo utilizado, que considera a coroa como sendo um cilindro oco de paredes muito finas, desprezando a energia que pode estar armazenada na formação dos jatos secundários. A componente viscosa também não é considerada no modelo e

que no caso do PAA, em que a viscosidade é maior, as paredes da coroa se tornam mais espessas, aumentando a porcentagem de energia armazenada neste caso.

Tabela 1. Energias armazenadas nas estruturas do “splash” para água e soluções de PAA ($1,25 \times 10^6$ g.mol⁻¹, 40 ppm) e de PEO (4×10^6 g.mol⁻¹, 40 ppm). Os valores entre parênteses correspondem à porcentagem da energia de impacto ($E_d = 4,7 \times 10^{-4}$ J).

“Splash”	R _{Cr} /mm	H _{Cr} /mm	R _j /mm	H _j /mm	U _{Cr} /10 ⁻⁴ J	U _{Cv} /10 ⁻⁵ J	U _j /10 ⁻⁴ J
Água	15	10	3	22	2,3 (50)	4,9 (10)	0,7 (15)
PAA	16	10	4	30	2,8 (60)	5,8 (12)	1,8 (39)
PEO	15	12	3	40	2,5 (52)	4,6 (10)	1,7 (38)

Em relação à energia armazenada no jato Rayleigh, pode-se observar na Tabela 1 que no caso das soluções poliméricas há uma maior conservação de energia do que para água. Isto é uma manifestação da viscosidade elongacional das soluções poliméricas, que no processo turbulento do impacto da gota, as macromoléculas são capazes de absorver energia fazendo com o jato atinja maior amplitude. Em estudos do impacto de uma gota corada contra a superfície líquida, (Alkschbirs, 1999; Sabadini & Alkschbirs, 2002) constatou-se que os líquidos da gota e do alvo se misturam mais em água do que na solução polimérica, dissipando mais energia no processo de mistura. Outros termos que não foram considerados como produção de som, calor e dissipação viscosa também dissipam parte da energia inicial de impacto.

É importante ressaltar que o modelo apresentado é qualitativo, indicando apenas como a energia de impacto está distribuída nas estruturas do “splash”.

A força motriz para o desenvolvimento das estruturas do “splash” provém basicamente da energia potencial da gota, que contribui com 99% na energia de impacto. As energias armazenadas nas estruturas têm a contribuição das respectivas energias potencial gravitacional e de superfície, sendo mais representativas nas estruturas da coroa e da cavidade onde contribuem em média, respectivamente com 44% (potencial) e 56% (superfície) e 61% (potencial) e 39% (superfície). Para o jato Rayleigh, a principal contribuição é da energia potencial gravitacional, cerca de 80%, em detrimento da contribuição de superfície (20%). Neste caso, este termo se destaca pela predominância da altura do jato Rayleigh.

Devido às aproximações do modelo utilizado e da limitação experimental em relação à questão temporal em que o fenômeno ocorre e da câmara utilizada, diferenças insignificantes (da ordem de mm) na altura e no raio da coroa e do jato alteram bastante as energias calculadas. Uma simulação foi feita para estimar como a imprecisão das medidas afeta os parâmetros energéticos de soluções de PAA (Tabela 2). Para cada parâmetro simulado, os outros foram mantidos constantes, conforme expostos na Tabela 1.

Pode-se observar na Tabela 2 que a diferença de apenas 1 mm no raio da coroa aumentou em 5% a energia armazenada nesta e em 2% a energia armazenada na cavidade, visto que os raios da coroa e da cavidade pelo modelo são iguais. Outra significativa alteração está relacionada à imprecisão na medida do raio do jato, que aumentou em 20% a energia armazenada neste. Isto se deve à grande dependência deste parâmetro no termo energético U_j (Equação 18). Em menor proporção, a imprecisão na altura do jato afeta a energia armazenada neste devido à sua menor dependência no termo U_j (Equação 18) em relação ao raio do jato.

Tabela 2. Simulação da imprecisão das medidas nos parâmetros energéticos das soluções de PAA. Em amarelo estão as medidas que foram alteradas (aumento de 1 mm na dimensão) e em vermelho as parcelas energéticas que sofreram modificações em relação aos parâmetros da Tabela 1.

R_{Cr} / mm	H_{Cr} / mm	R_j / mm	H_j / mm	$U_{Cr} / \% E_d$	$U_{Cv} / \% E_d$	$U_j / \% E_d$
17	10	4	30	65	14	39
16	11	4	30	65	12	39
16	10	5	30	60	12	59
16	10	4	31	60	12	41

$U_{Cr} = 60\%$; $U_{Cv} = 12\%$; $U_j = 39\%$ (Tabela 1)

Os termos energéticos da Tabela 2 que não sofreram alteração não dependem dos parâmetros que foram alterados, conforme as Equações 16, 17 e 18.

CAPÍTULO 6

ESTUDOS DA REDUÇÃO DO ATRITO HIDRODINÂMICO

6.1) Estudos com PAA

A capacidade de redução de atrito é fortemente afetada pela flexibilidade e o raio de giração do polímero, sendo que para o PAA esta característica pode ser observada ao se variar o pH da solução. Tal efeito foi constatado para soluções de PAA $1,25 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ em pH ácido (3), básico (8) e próximo ao pK_a (5) (Figura 31).

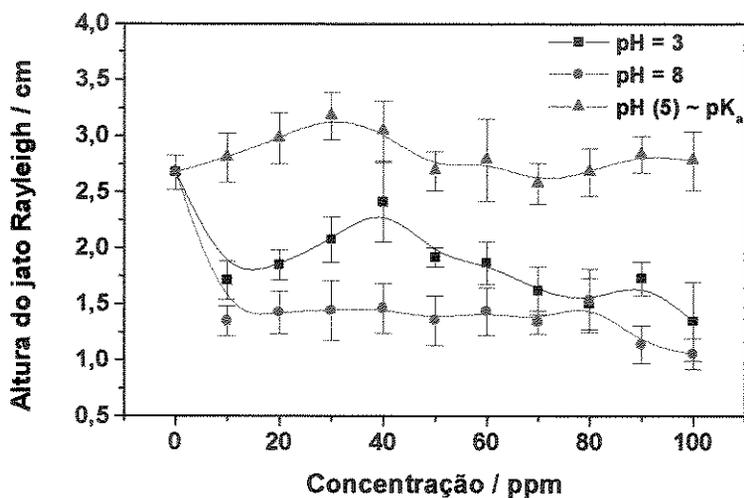


Figura 31. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para PAA $1,25 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ em pH ácido, básico e próximo ao pK_a .

Pode-se observar na Figura 31 um discreto aumento da altura do jato em função da concentração até aproximadamente 30-40 ppm para as soluções em pH ácido e próximo ao pK_a , enquanto que em pH básico não há uma tendência aparente.

O comportamento observado para soluções de PAA em pH básico se deve em grande parte a dissipação de energia viscosa que ocorre no impacto. Neste pH, os grupos carboxilas do PAA estão totalmente ionizados ($-\text{COO}^-$) e devido à repulsão entre estes, a cadeia polimérica está completamente estendida na forma de bastão rígido, aumentando muito a viscosidade (Figura 32). Assim, além de ocorrer perda de energia de impacto nos processos viscosos, diminuindo a altura do jato Rayleigh, a rigidez da cadeia polimérica não é capaz de se alongar mais para absorver a energia dos vórtices nos processos turbulentos. O segundo cenário da teoria de De Gennes se aplica a tal situação: em escalas de r menores do que r^{**} , as forças viscosas são muito importantes para o fenômeno da redução de atrito e a macromolécula pode sofrer apenas efeito de orientação no escoamento. No entanto, a energia de impacto produzida no “splash” não é suficiente para apresentar o efeito de redução de atrito hidrodinâmico.

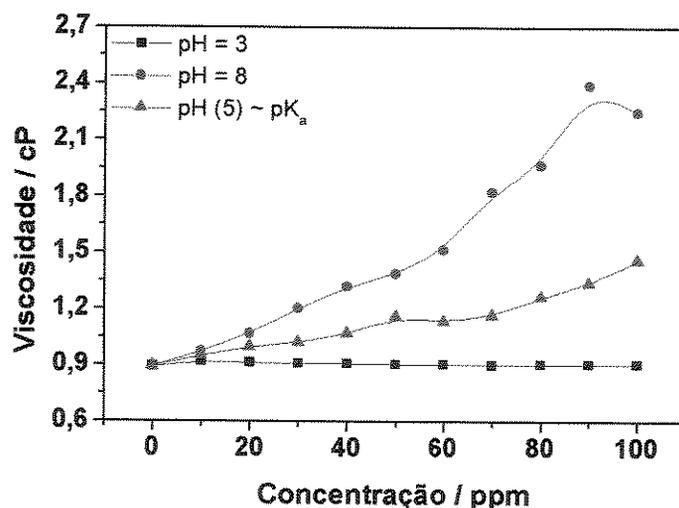


Figura 32. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para soluções de PAA $1,25 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em pH ácido, básico e próximo ao pK_a.

Em pH ácido praticamente todos os grupos carboxilas do PAA estão protonados e, apesar da baixa viscosidade de cisalhamento (Figura 32), o novelo polimérico tem menor elasticidade (menor capacidade elongacional) devido às ligações de hidrogênio intracadeia, diminuindo a altura do jato Rayleigh e conseqüentemente a redução de atrito hidrodinâmico. Neste caso, pela teoria de De Gennes, R_g é muito menor do que $N.a$, e a macromolécula sofre apenas uma deformação passiva.

A complexidade dos processos envolvidos é evidenciada na comparação entre os resultados de PAM e PAA: apesar das soluções de PAA em pH básico ter viscosidade de cisalhamento comparável às soluções de PAM, houve formação de jato para PAA no intervalo de concentração estudada e não houve formação de jato para PAM. No caso do PAA neste pH, a macromolécula já está estendida e sofre apenas orientação no escoamento, enquanto que para PAM apesar de apresentar maior massa molecular mas a mesma viscosidade que PAA, a cadeia polimérica deve estar fazendo ligações de hidrogênio e portanto, necessitaria de maior energia para se estender (elongacionar) e conseqüentemente formar jato.

A maior porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico, cerca de 16% em 30 ppm, foi atingida para soluções aquosas de PAA em pH próximo ao pK_a , em que aproximadamente 50% dos grupos carboxilas estão ionizados. Nesta situação, apesar da ligação de hidrogênio entre um grupo carboxila (-COOH) e um grupo carboxilato (-COO⁻) ser mais forte do que entre dois grupos carboxilas, fica evidente pelos resultados da altura do jato Rayleigh (Figura 31) e da viscosidade (Figura 32) que o novelo polimérico se encontra mais expandido em relação ao meio ácido, ou seja, prevalece a repulsão de alguns grupos -COO⁻ que devem estar distribuídos aleatoriamente na macromolécula. Assim, o novelo polimérico possui maior capacidade

elongacional, dissipando a energia dos vórtices turbulentos e reduzindo o atrito em relação às situações da cadeia em meio ácido e em meio básico.

Na Figura 33 está exemplificado o comportamento do novelo polimérico de PAA nos três meios estudados.

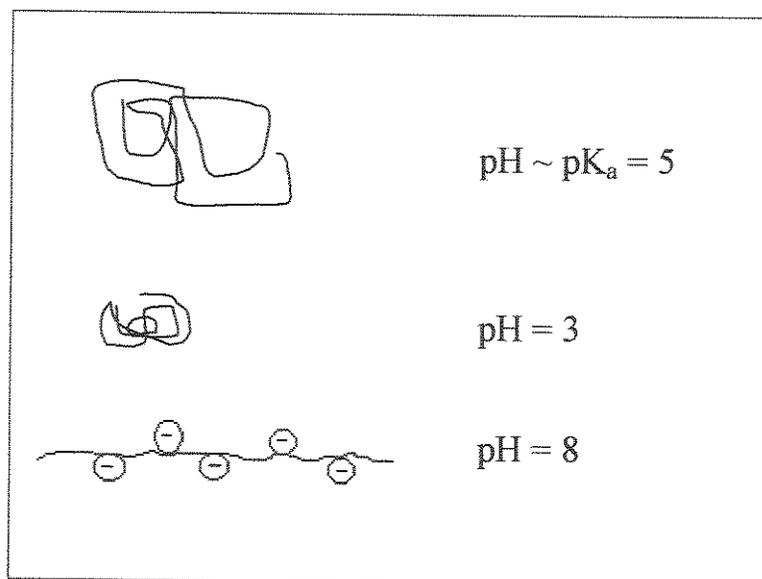


Figura 33. Esquema do efeito de pH no novelo polimérico de PAA.

A diminuição da altura do jato Rayleigh após atingir um máximo se deve ao aumento da viscosidade de cisalhamento que dissipa parte da energia de impacto.

A redução de atrito hidrodinâmico depende da massa molecular do polímero, sendo que para maiores massas moleculares maiores índices são obtidos. (Morgan & McCormick, 1990) Entretanto, os estudos de massa molecular para PAA não foram conclusivos, pois nos três estudos realizados (triplicata) não houve uma tendência clara devido a insignificante diferença na média entre a altura do jato da água e das soluções poliméricas, que foram diferentes para cada estudo. A complexidade deste estudo envolve variáveis importantes como o grau de ionização e presença de íons em solução, difíceis

de serem controlados, embora os valores de pH foram aproximadamente iguais a 5.

Para soluções poliméricas, o aumento da massa molecular acarreta um aumento da viscosidade para um mesmo sistema polímero-solvente a uma dada temperatura. (Lucas *et al.*, 2001) As medidas de viscosidade das soluções de PAA mostraram um comportamento não esperado, uma vez que diminuem para PAA de massas moleculares maiores que $7,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ (Figura 34).

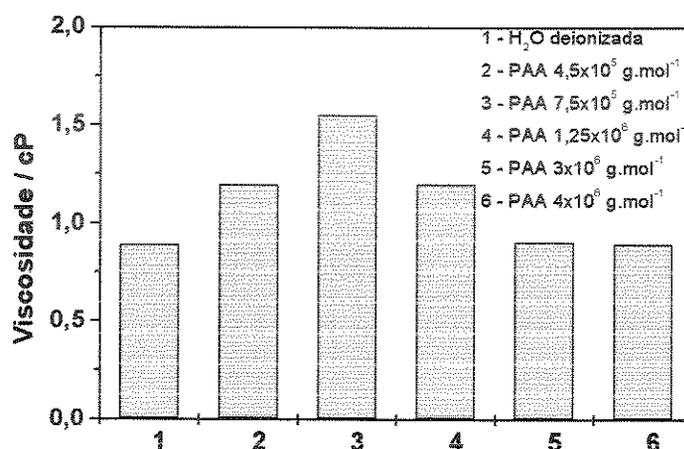


Figura 34. Viscosidade de cisalhamento em função das massas moleculares de PAA em 40 ppm.

O comportamento observado nos valores de viscosidade para PAA de diferentes massas moleculares indica que, aparentemente há um problema intrínseco com as amostras de PAA.

Após a dissolução de PAA $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ utilizando aquecimento, foram desenvolvidos experimentos sobre a redução de atrito usando o “splash” (Figura 35).

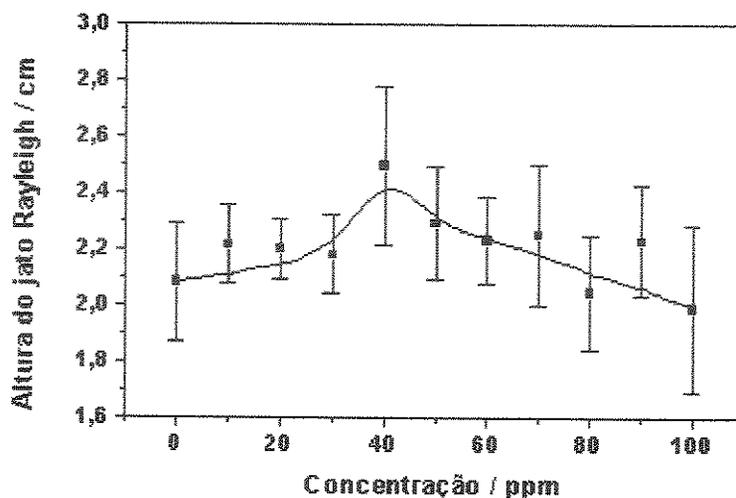


Figura 35. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para PAA $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

O índice de redução de atrito hidrodinâmico ficou em torno de 17% para este PAA em 40 ppm, sendo que era esperado um índice maior em relação ao PAA $1,25 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$. Os estudos com PAA 3×10^6 e $4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ não foram conclusivos, o que pode estar relacionado à preparação das soluções com aquecimento: não se pode determinar até onde a macromolécula sofreu influência da temperatura, como por exemplo degradação térmica.

A ligeira queda na altura do jato Rayleigh após 40 ppm se deve ao aumento pronunciado da viscosidade (Figura 36) que dissipa energia no impacto.

De forma geral, é possível concluir que nos estudos de redução de atrito hidrodinâmico observa-se que até 40 ppm há uma contribuição positiva da concentração (aumento da altura do jato Rayleigh), devido ao maior número de cadeias que podem se alongar e, após 40 ppm ocorre uma diminuição da altura do jato Rayleigh devido ao aumento da viscosidade de cisalhamento que dissipa parte da energia de impacto.

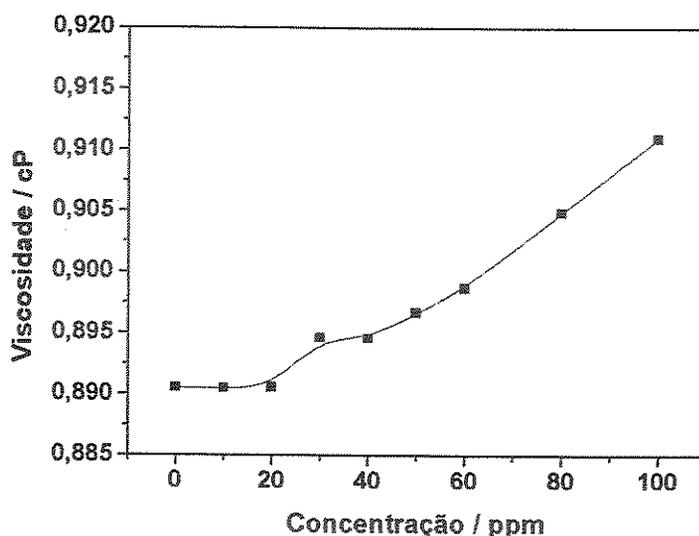


Figura 36. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para PAA 4×10^6 g.mol⁻¹.

Estudos variando-se o pH das soluções de PAA 4×10^6 g.mol⁻¹ em 0,1 mol.L⁻¹ NaCl foram feitos para avaliar efeitos de força iônica. Esperaria-se que a eficiência da redução de atrito fosse aumentada com o aumento da força iônica. Entretanto, estes estudos não foram conclusivos devido à pequena diferença entre as alturas dos jatos, e que juntamente com o método de preparação das soluções, pode ter afetado os resultados.

Variações na densidade e tensão superficial das soluções podem alterar a energia de impacto e, conseqüentemente a altura do jato Rayleigh. Porém, como estas foram praticamente constantes e próximas as do solvente (água), a variação da altura do jato Rayleigh foi atribuída ao balanço entre os efeitos elásticos, que contribuem positivamente para maiores extensões do jato Rayleigh, contrapostos aos efeitos viscosos que dissipam a energia de impacto.

Para avaliar o efeito da flexibilidade das cadeias poliméricas na redução de atrito hidrodinâmico, foi feito um estudo comparativo de “splash” entre PEO $9 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, um polímero linear altamente flexível, e PAA $1,25 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ($\text{pH} \sim \text{pK}_a$), um polímero que possui grupos laterais que podem fazer ligações de hidrogênio e tornar a cadeia mais rígida. Os resultados estão mostrados na Figura 37. Para avaliar a componente viscosa, estudos de viscosidade de cisalhamento foram feitos (Figura 38). Os estudos de PEO $9 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ foram feitos por M. I. Alkschbirs, em sua Tese de Doutorado.

Observa-se que a altura máxima do jato Rayleigh para PEO é atingida em 40 ppm enquanto para PAA é em 30 ppm, correspondendo a índices de redução de atrito de 31% e 16%, respectivamente. Apesar de PAA possuir maior massa molecular, há duas variáveis que o desfavorecem: rigidez da cadeia e maior viscosidade de cisalhamento que dissipa parte da energia de impacto (Figura 38). Assim, a diferença observada nos índices de redução de atrito hidrodinâmico pode ser atribuída a um balanço entre os efeitos de flexibilidade da cadeia e de viscosidade de cisalhamento. Os efeitos de flexibilidade ficariam evidentes se os estudos fossem feitos em meios isoviscosos.

Nestes estudos, apesar de parte das moléculas de PEO adsorverem parcialmente na interface ar-água, abaixando a tensão superficial (63 mN.m^{-1}) em relação ao PAA (73 mN.m^{-1}), não há um efeito pronunciado de superfície, como será discutido detalhadamente no item 6.2.

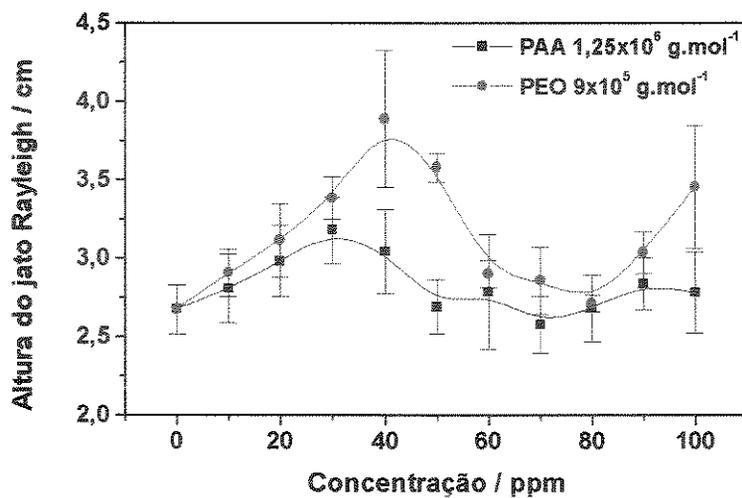


Figura 37. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para soluções de PAA e PEO.

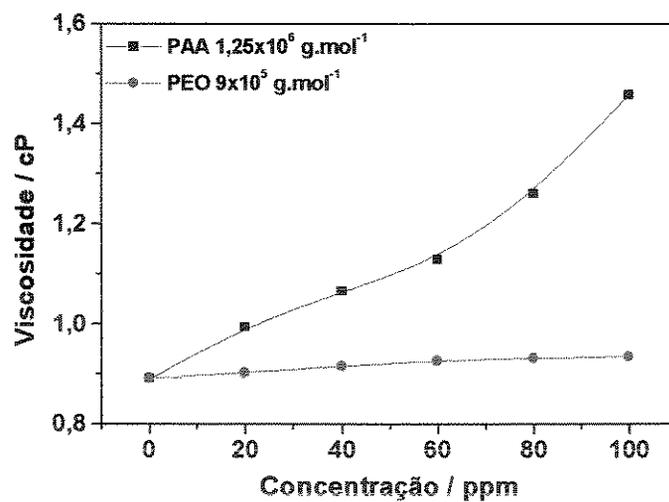


Figura 38. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para soluções de PAA e PEO.

6.2) Estudos com PAM

Inicialmente, desejava-se comparar a capacidade de redução de atrito de duas macromoléculas lineares bastante flexíveis e de mesma massa molecular: PAM e PEO 5×10^6 g.mol⁻¹. Através deste estudo o efeito de superfície seria investigado, já que PEO adsorve parcialmente na interface e PAM não (Figura 28, Capítulo 5). Entretanto, como dito no item 5.2, não se observou formação do jato Rayleigh na profundidade do líquido alvo de 0,30 cm para soluções de PAM no intervalo de concentração de 20 a 100 ppm, mas para PEO houve formação do jato Rayleigh (Figura 39).

A máxima amplitude do jato Rayleigh foi atingida em 20 ppm, correspondendo a 45% de redução de atrito. Este resultado está de acordo com a Teoria de De Gennes ao compará-lo com PEO 4×10^6 g.mol⁻¹: com o aumento da massa molecular, a eficácia da redução de atrito é atingida em menores concentrações.

Estudos de “splash” para PAM foram feitos em concentrações mais baixas (0 a 14 ppm) e em menores intervalos (de 2 em 2 ppm), diminuindo-se assim a componente viscosa que dissipava energia e impedia a formação do jato. Desta maneira, estes estudos com PAM na profundidade do líquido alvo de 0,30 cm resultaram na formação de jato (Figura 40). Na Figura 41 está o estudo de viscosidade de cisalhamento para PAM no intervalo de concentração estudado, comparado ao do PEO.

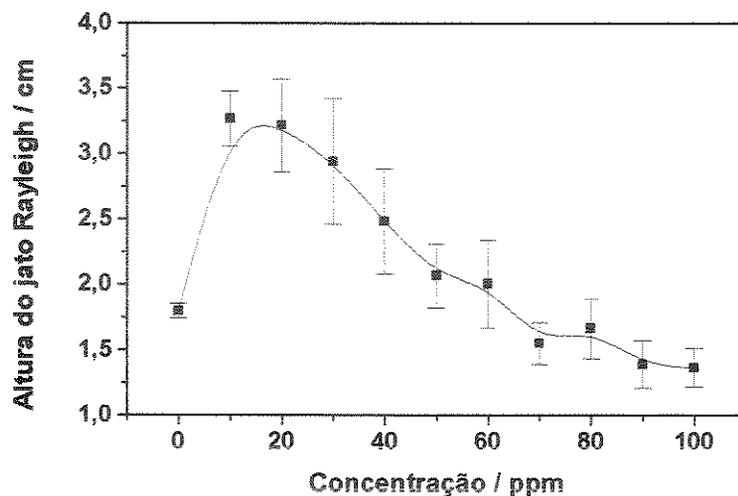


Figura 39. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para soluções de PEO $5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

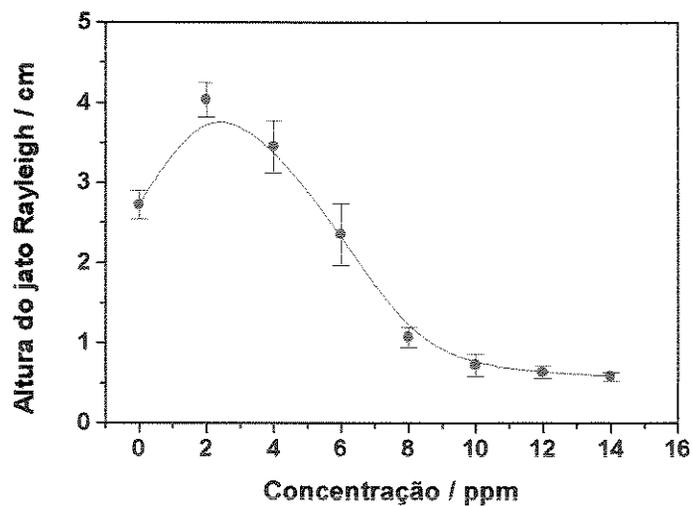


Figura 40. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para soluções de PAM $5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

A máxima amplitude do jato Rayleigh, que corresponde a uma capacidade de 33% de redução de atrito, é atingida em apenas 2 ppm,

apresentando um rápido decaimento para maiores concentrações até praticamente se extinguir por volta de 10 ppm. A máxima capacidade de redução de atrito é um valor próximo ao citado por Mumick *et al.* (1994) e Cowan *et al.* (2001): cerca de 40% em concentrações de 6 ppm para PAM $5,2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ e 2 ppm para PAM $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

Este resultado é muito importante, uma vez que permitiu verificar de forma conclusiva o efeito de redução de atrito hidrodinâmico para um polímero que não apresenta atividade superficial. Assim, pode-se concluir que o aumento da amplitude do jato Rayleigh se deve fundamentalmente à alongação das macromoléculas no interior da solução. Os possíveis efeitos relacionados com a elasticidade superficial, devido à adsorção de cadeias poliméricas na superfície, são pouco importantes.

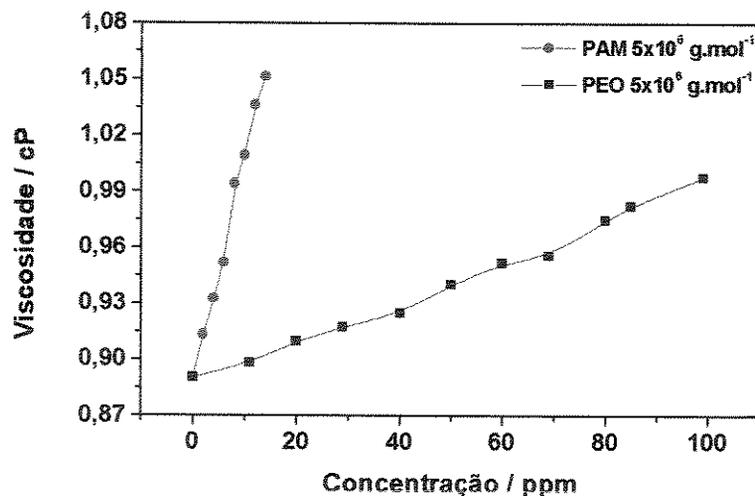


Figura 41. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para soluções de PAM e PEO.

Pode-se observar na Figura 41 que a curva que representa a viscosidade de cisalhamento das soluções de PAM cresce mais rapidamente com a

concentração do que das soluções de PEO. Isto faz com que o máximo da amplitude do jato Rayleigh para soluções de PAM ocorra em menor concentração do que para soluções de PEO.

A hidrólise ácida ou básica de PAM produz copolímeros de amida com grupos carboxilas, também visco-elásticos. O efeito destes grupos na flexibilidade da macromolécula constituída principalmente por grupos amida, co-PAM-PAA $15 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, foi avaliado nos estudos de “splash” (Figura 42). Inicialmente, os estudos foram desenvolvidos no intervalo de concentração de 0 a 100 ppm, de 10 em 10 ppm. Entretanto, não se observou a formação das estruturas da coroa e do jato em concentrações maiores do que 30 ppm.

A máxima capacidade de redução de atrito, cerca de 32%, foi atingida em 9 ppm, um valor muito próximo à capacidade de redução de atrito da PAM, enquanto que seria esperado um valor maior devido a maior massa molecular do co-PAM-PAA.

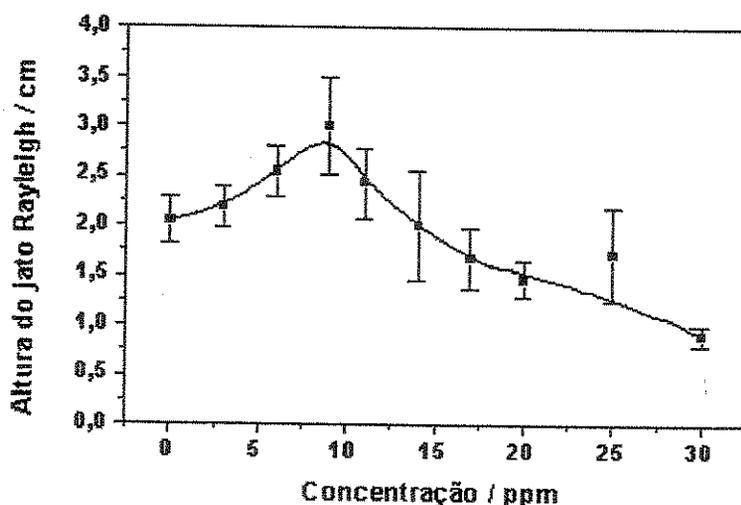


Figura 42. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para soluções de co-PAM-PAA $15 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$.

Apesar da maior massa molecular do copolímero, este apresentou menor viscosidade de cisalhamento em relação a PAM (Figura 43).

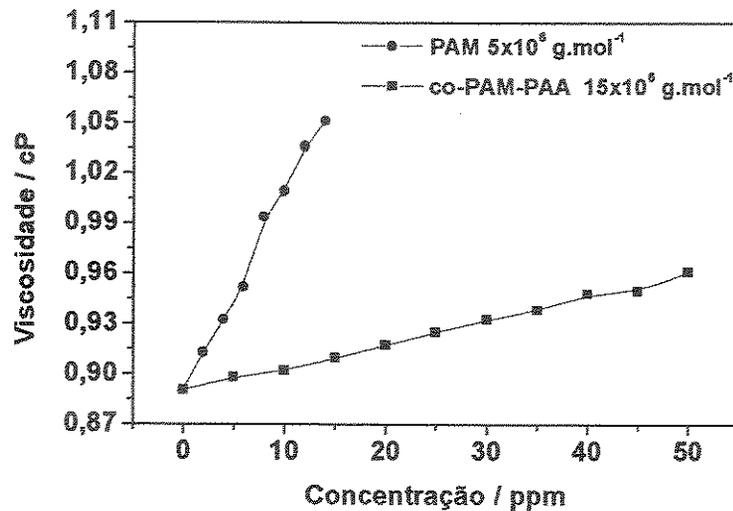


Figura 43. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para soluções de co-PAM-PAA e PAM.

O comportamento observado para o copolímero pode ser devido à proximidade na cadeia de grupos carboxilas e amidas que podem fazer ligações de hidrogênio intracadeia, tornando o novelo polimérico mais compacto. Entretanto, os resultados de “splash” indicam que no intervalo de concentração estudado o copolímero apresenta uma capacidade elongacional devido a alguma parte do novelo que pode se estender, pois não se sabe como os grupos carboxilas e as ligações de hidrogênio estão distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Além disso, a baixa viscosidade de cisalhamento em relação a PAM faz com que ocorra menor perda de energia viscosa no impacto, favorecendo o aparecimento do jato.

6.3) Estudos com Goma Arábica

Vários polissacarídeos possuem capacidade de redução de atrito. Dentre eles está a goma arábica, cujo efeito foi analisado através de experimentos de “splash” (Figura 44).

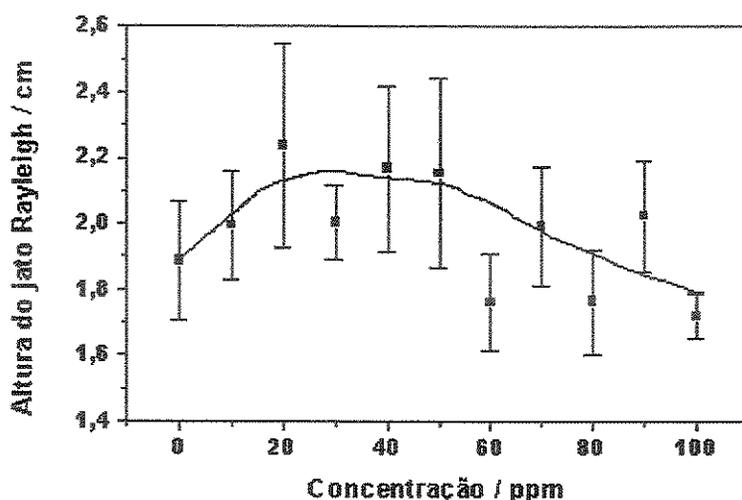


Figura 44. Altura do jato Rayleigh em função da concentração para soluções de goma arábica.

Apesar da baixa viscosidade de cisalhamento (Figura 45), a goma arábica apresenta baixa capacidade elongacional devido a menor flexibilidade das estruturas de polissacarídeos e particularmente das ramificações presentes na estrutura da goma arábica. Assim, apenas 16% de capacidade de redução de atrito é atingida em torno de 20 ppm. Uma outra dificuldade em analisar estes resultados do ponto de vista molecular, se deve à ampla faixa de massa molecular apresentada para esta goma $2,6 \times 10^5$ a $1,2 \times 10^6$ g.mol⁻¹. (Davidson, 1980) Entretanto, algumas características como baixo custo e sua origem natural biodegradável tornam os estudos interessantes do ponto de vista fundamental e aplicado.

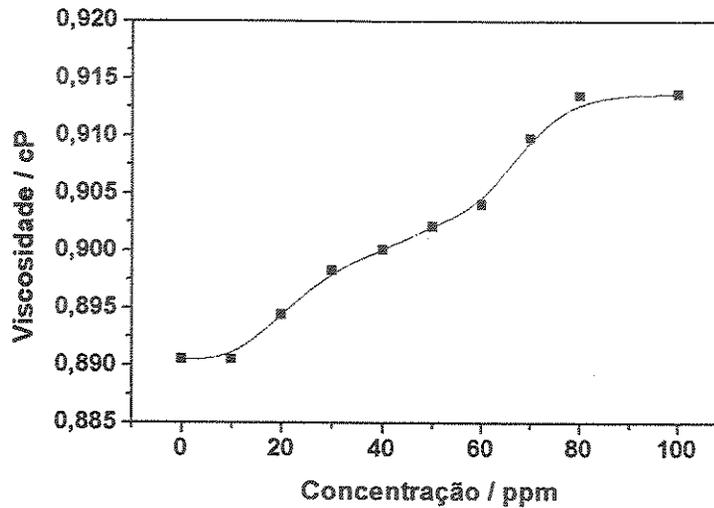


Figura 45. Viscosidade de cisalhamento em função da concentração para soluções de goma arábica.

6.4) Redução de Atrito e o Modelo de Rouse-Zimm

Em relação ao modelo de escala temporal de Rouse-Zimm, as macromoléculas, quando submetidas ao fluxo, sofrerão alongação se a taxa de cisalhamento (ϵ) na turbulência for maior do que o inverso do tempo de relaxação ($1/\tau_1$). (Morgan & McCormick, 1990)

Durante o desenvolvimento do “splash”, a taxa de cisalhamento pode ser estimada considerando a formação da cavidade. O diâmetro máximo da cavidade (≈ 25 mm) é atingido em aproximadamente 25 ms. Assim, pode-se estimar a velocidade de formação da cavidade que é de aproximadamente 1×10^3 mm.s⁻¹. A espessura da cavidade líquida estendida pode ser assumida como sendo 0,3 mm (10% de d, valor estimado); e a taxa de cisalhamento pode ser estimada em 1×10^3 mm.s⁻¹ / 0,3 mm ≈ 3500 s⁻¹. (Sabadini & Alkschbirs, 2003)

O mais longo tempo de relaxação macromolecular pode ser estimado a partir de medidas de viscosidade intrínseca e através da Equação 5. As viscosidades intrínsecas e as estimativas do tempo de relaxação para soluções de PAA $1,25 \times 10^6$ g.mol⁻¹, PAM 5×10^6 g.mol⁻¹ e PEO 9×10^5 e 4×10^6 g.mol⁻¹ (estes últimos foram obtidos por M. I. Alkschbirs) estão apresentadas na Tabela 3. Não foi possível estimar o tempo de relaxação para soluções de PAA $4,5 \times 10^5$ e $7,5 \times 10^5$ g.mol⁻¹ por apresentar um comportamento não esperado nas medidas de viscosidade reduzida (uma curva descendente na duplicata) e falta de reprodutibilidade, respectivamente.

Tabela 3. Medidas de viscosidade intrínseca, estimativa do mais longo tempo de relaxação das soluções poliméricas e porcentagem de RA para alguns dos polímeros estudados.

Polímero	$[\eta]$ /dL.g ⁻¹	τ_1 / ms	RA / %
PAA $1,25 \times 10^6$	5,4	0,4	16
PAM 5×10^6	116	36	33
PEO 9×10^5	0,4	0,02	31
PEO 4×10^6	8,5	2	77

Comparando-se o tempo de relaxação do PEO de MM 9×10^5 g.mol⁻¹ com o de 4×10^6 g.mol⁻¹, fica clara a relação entre o tempo de relaxação e a capacidade de redução de atrito. No caso do polímero de maior massa molecular, as cadeias ficam mais tempo estendidas no fluxo de cisalhamento, resultando num aumento da viscosidade elongacional e reduzindo a perda de energia produzida nos vórtices desenvolvidos no escoamento turbulento.

Entretanto, ao se comparar os tempos de relaxação de PAA e PEO 9×10^5 g.mol⁻¹, esperaria-se que PAA apresentasse maior capacidade de redução de

atrito, assim como PAM em relação aos outros polímeros. Isto pode estar relacionado às limitações do modelo, que não leva em consideração as diferentes interações entre os segmentos das cadeias poliméricas. É possível fazer considerações também sobre os aspectos temporais do “splash” com o tempo de relaxação molecular: se o tempo de relaxação for maior do que o tempo de formação da coroa, por exemplo, pode não haver formação de jato, apesar da solução ser visco-elástica. Isto pode estar acontecendo com as soluções de PAM.

Em relação a estas constatações, a Teoria Elástica de De Gennes vem acrescentar os aspectos espaciais. Nos processos de redução de atrito em que a macromolécula interage com os vórtices há variáveis que estão simultaneamente vinculadas como a frequência de formação de vórtices e o tempo de relaxação molecular, além do tamanho dos vórtices com o tamanho da cadeia macromolecular. Tais observações demonstram a complexidade do fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico.

CONCLUSÕES

A morfologia das estruturas do “splash”, particularmente da coroa e do jato Rayleigh, revela o comportamento visco-elástico das soluções poliméricas. O balanço de variáveis envolvidas no “splash” como viscosidade, visco-elasticidade da macromolécula, além das condições experimentais, afetam a formação das estruturas do “splash”, principalmente a formação do jato Rayleigh.

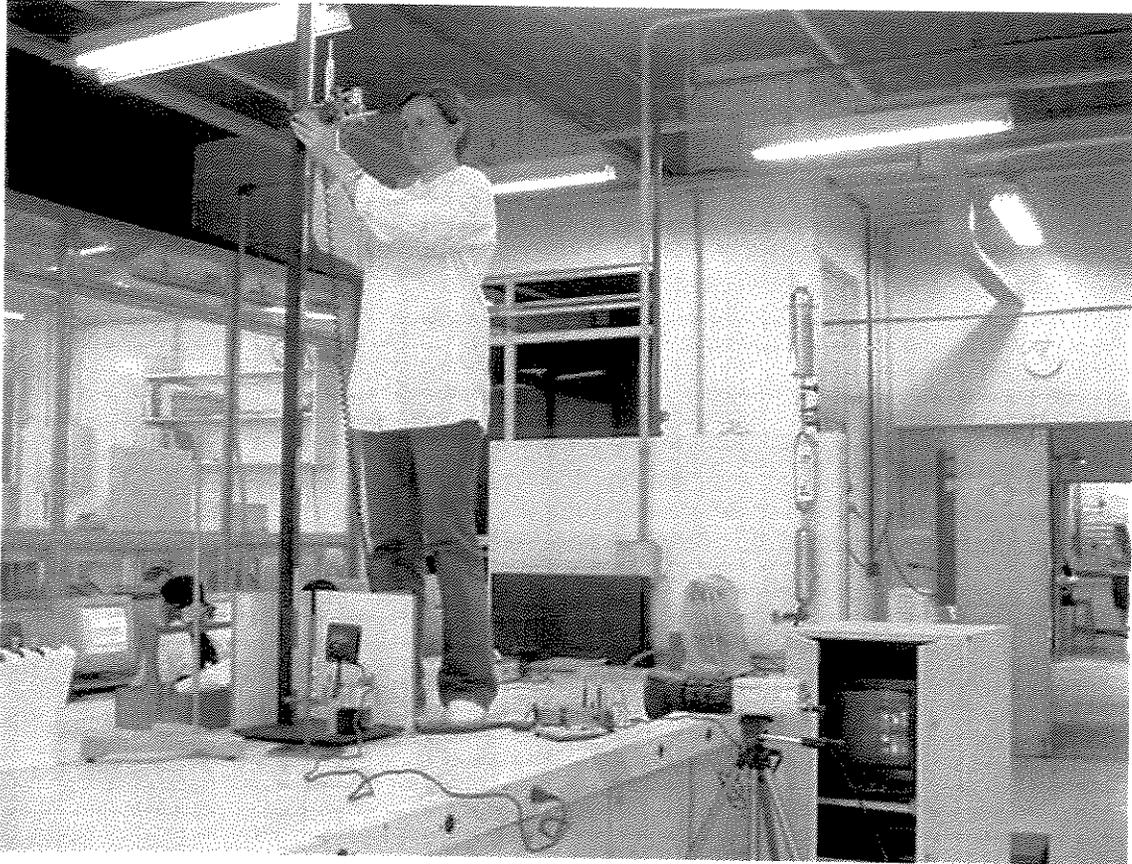
O jato Rayleigh é sensível a flexibilidade da cadeia polimérica, constatado nos estudos de efeito de pH para soluções de PAA. A maior capacidade de redução de atrito foi atingida na situação em que houve um balanço positivo entre os efeitos viscosos e elásticos da solução polimérica.

O aparecimento do jato Rayleigh nos estudos de “splash” para PAM em baixas concentrações indica que não há efeitos de elasticidade superficial envolvidos, mas sim um balanço entre os efeitos viscosos que contribuem negativamente e os efeitos elásticos que contribuem positivamente para formação do jato. Estes parâmetros são uma característica intrínseca das macromoléculas e que afetam a capacidade de redução de atrito.

Devido à complexidade do fenômeno de redução de atrito, houve uma correlação parcial entre o tempo de relaxação de Rouse-Zimm e a capacidade de redução de atrito. Apesar de bem conhecidos como os parâmetros moleculares afetam a redução de atrito, é difícil uma correlação com as Teorias que tratam do efeito. Isto se deve essencialmente à complexidade intrínseca do Efeito Toms.

Apêndice 1

Foto do aparato experimental em escala real num dia de trabalho.



Apêndice 2

O máximo “shutter speed” da câmera utilizada é de $1/10000$ s ($100\ \mu\text{s}$) e a velocidade de transferência de quadros é de 30 quadros/s. Isto significa que a câmera tira uma “foto rápida” da ordem de $100\ \mu\text{s}$, sendo que a próxima imagem captada só se dará após 33 ms. Assim, como não há uma sincronização entre o disparo da câmera e a queda da gota, as “fotos” provavelmente se encontram em estágios diferentes, sendo necessário então o grande número de imagens. Tal processo pode ser mais bem entendido na seqüência de fotos da Figura 1.

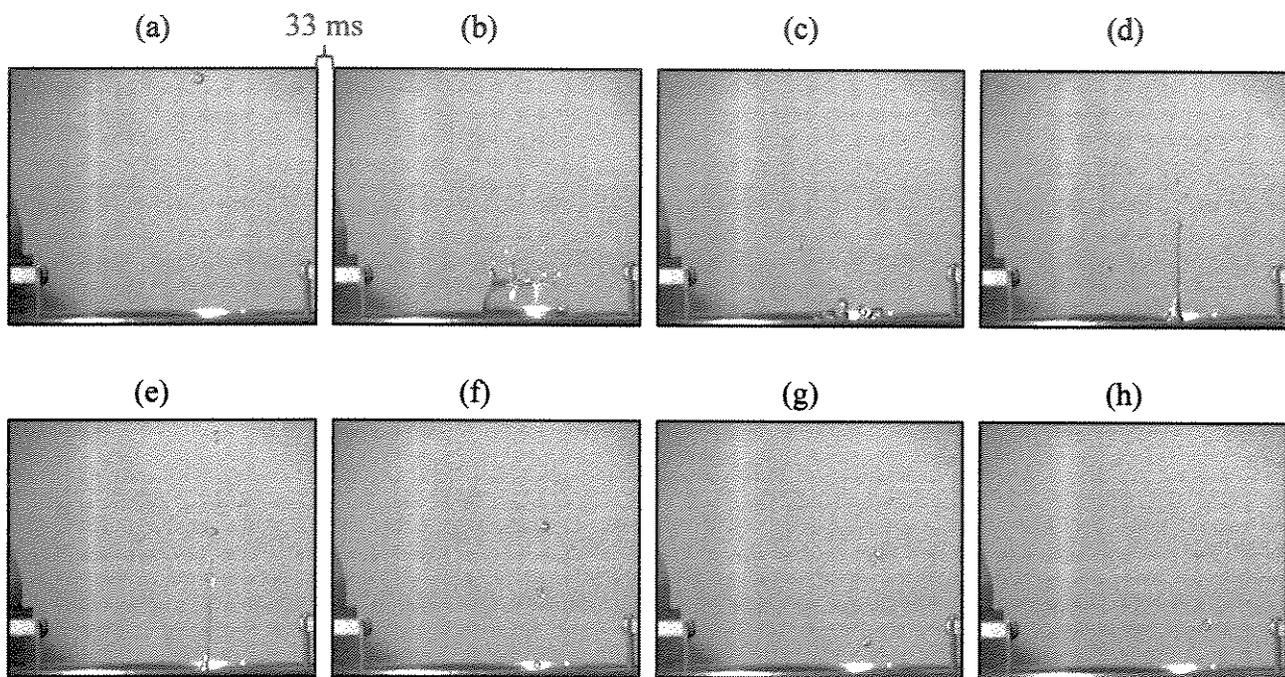


Figura 1. Seqüência de imagens obtidas num impacto de gota. Cada quadro é resultado da captura de um “flash” da câmera por $100\ \mu\text{s}$ e o intervalo entre cada imagem é de 33 ms.

Observando-se a Figura 1, poder-se-ia inferir que a altura máxima do jato Rayleigh para este evento se refere ao quadro (e). Entretanto, devido às limitações já expostas, o jato Rayleigh pode ter atingido altura máxima antes deste quadro e que não foi registrada pela câmera.

Uma observação interessante é que o fenômeno é muito rápido na formação (quadro b) e colapso (quadro c) da coroa. No entanto, é mais lento na formação do jato Rayleigh (quadros d e e).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alger, M. S. M.; *Polymer Science Dictionary*, Elsevier Applied Science, 1990.
2. Alkschbirs, M. I.; “Estudo do impacto de gotas usando redutores de atrito hidrodinâmico”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP – IQ, Campinas, 1999.
3. Andrade, J. C.; Ferreira, M.; Baccan, N.; “Sistema gravitacional de alimentação de líquidos com vazão constante para uso em análise por injeção em fluxo”, *Quím. Nova*, **9** (1986), 123.
4. Andreis, M.; Gräger, H.; Koening, J. L.; Köter, M.; Kulicke, W.-M.; *Advances in Polymer Science, Polymer Characterization/Polymer Solutions*, Vol.89, Springer-Verlag, Berlim, 1989.
5. Bailey, F. E.; Kolesve, J. V.; *Poli(ethylene oxide)*, Academic Press Inc., EUA, 1976.
6. Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K.; “An introduction to rheology”, *Rheology Series*, Vol.3, Elsevier, Nova York, 1989.
7. Barrat, J. L.; Joanny, J. F.; “Theory of polyelectrolyte solutions”, *Adv. Chem. Phys.*, **94** (1996), 94.
8. Bergeron, V.; Bonn, D.; Martin, J. Y.; Vovelle, L.; “Controlling droplet deposition with polymer additives”, *Nature*, **405** (2000), 772.
9. Chandra, S.; Avedisian, C. T.; “On the collision of a droplet with a solid surface”, *Proc. Roy. Soc. London A*, **432** (1991), 13.
10. Cheny, J. M.; Walters, K.; “Extravagant viscoelastic effects in the Worthington jet experiment”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **67** (1996), 125.
11. Cheny, J. M.; Walters, K.; “Rheological influences on the splashing experiment”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **86** (1999), 185.

12. Choi, L. S.; Yoon, T. H.; Armistead, J. P.; McGrath, K.; Kim, O. K.; "Flow-induced complexation of poly(acrylic acid) and its derivatives in dilute solution", *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **198** (1989), 382.
13. Choi, H. J.; Kim, C. A.; Sohn, J.; Jhon M. S. "An exponential decay function of polymer degradation in turbulent drag reduction", *Polym. Deg. Stability*, **69** (2000), 341.
14. Cooper-White, J. J.; Crooks, R. C.; Boger, D. V.; "A drop impact study of worm-like viscoelastic surfactant solutions", *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **210** (2002), 105.
15. Cossali, G. E.; Coghe, A; Marengo, M.; "The impact of a single drop on a wetted solid surface", *Exp. Fluids*, **22** (1997), 463.
16. Cowan, M. E.; Hester, R. D.; McCormick, C. L.; "Water-soluble polymers. LXXXII. Shear degradation effects on drag reduction behavior of dilute polymer solutions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82** (2001a), 1211.
17. Cowan, M. E.; Garner, C.; Hester, R. D.; McCormick, C. L.; "Water-soluble polymers. LXXXIII. Correlation of experimentally determined drag reduction efficiency and extensional viscosity of high molecular weight polymers in dilute aqueous solution", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82** (2001b), 1222.
18. Crooks, R.; Boger, D. V.; "Influence of fluid elasticity on drops impacting on dry surfaces", *J. Rheol.*, **44** (2000), 973.
19. D'Almeida, A. R.; Dias, M. L.; "Comparative study of shear degradation of carboxymethylcellulose and poly(ethylene oxide) in aqueous solution", *Polym. Deg. Stability*, **56** (1997), 331.
20. Davidson, R. L.; *Handbook of water-soluble gums and resins*, McGraw-Hill Book Company, EUA, 1980.
21. De Gennes, P. G.; *Introduction to Polymer Dynamics*, Cambridge University Press, UK, 1990.

22. Deshmukh, S. R.; Sudhakar, K.; Singh, R. P.; "Drag-reduction efficiency, shear stability, and biodegradation resistance of carboxymethyl cellulose-based and starch-based graft copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43** (1991), 1091.
23. Farrell, C. J.; Keller, M. J.; Pope, D. P.; "Conformational relaxation time in polymer solutions by elongational flow experiments: 1. Determination of extensional relaxation time and its molecular weight dependence", *Polymer*, **21** (1980), 1292.
24. Ferry, J. D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 3^a ed., EUA, 1980.
25. Figueredo, R. C. R.; "Drenagem de espumas usadas em incêndios classe B – influência da presença de polímeros redutores de atrito hidrodinâmico", Dissertação de Mestrado, UNICAMP – IQ, Campinas, 1997.
26. Gason, S. J.; Cooper-White, J.; Dunstan, D. E.; Boger, D. V.; "A spectroscopy study of polyelectrolyte solutions under shear", *Polymer*, **42** (2001), 6981.
27. Goldin, M.; Yerushalmi, J.; Pfeffer, R.; Shinnar, R.; "Breakup of a laminar capillary jet of a viscoelastic fluid", *J. Fluid Mech.*, **38** (1969), 689.
28. Goodwin, J. W.; Hughes, R. W.; *Rheology for chemists-An introduction*, The Royal Society of Chemistry, UK, 2000.
29. Hand, J. H.; Williams, M. C.; "The role of polymer conformation in drag reduction", *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **67** (1971), 6.
30. Harlow, F. H.; Shannon, J. P.; "The splash of a liquid drop", *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 3855.
31. Harrison, G. M.; Mun, R.; Cooper, G.; Boger, D. V.; "A note on the effect of polymer rigidity and concentration on spray atomisation", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **85** (1999), 93.

32. Hershey, H. C.; Zakin, J. L.; "A molecular approach to predicting the onset of drag reduction in the turbulent flow of dilute polymer solutions", *Chem. Eng. Sci.*, **22** (1967), 1847.
33. Hobbs, P. V.; Kezweeny, A. J.; "Splashing of a water drop", *Science*, **155** (1967), 1122.
34. Hoyt, J. W.; "Friction reduction as an estimator of molecular weight", *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **4** (1966), 713.
35. Hsiao, M.; Lichter, S.; Quintero, L. G.; "The critical Weber number for vortex and jet formation for drops impinging on a liquid pool", *Phys. Fluids*, **31** (1988), 3560.
36. Iliopoulos, I.; Halary, J. L.; Audebert, R.; "Polymer complexes stabilized through hydrogen bonds. Influence of "structures defects" on complex formation: viscometry and fluorescence polarization measurements", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **26** (1988), 275.
37. Johnson Jr., C. S.; "Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications", *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.*, **34** (1999), 203.
38. Jonsson, B.; Lindman, B. L.; Holmberg, K.; Kronberg, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 1998.
39. Josseland, C., Zaleski, S.; "Droplet splashing on a thin liquid film", *Phys. Fluids*, **15** (2003), 1650.
40. Kenis, P. R.; "Turbulent flow friction reduction effectiveness and hydrodynamic degradation of polysaccharides and synthetic polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **15** (1971), 607.
41. Kim, O. K.; Little, R. C.; Ting, R. Y.; "Polymer structural effects in turbulent drag reduction", *AIChE Symp. Ser.*, **69** (1973), 39.
42. Kim, O. K.; Little, R. C.; Patterson, R. L.; Ting, R. Y.; "Polymer structures and turbulent shear stability of drag reducing solutions", *Nature*, **250** (1974), 408.

43. Kim, O. K.; Long, T; Brown, F.; "An unusual coil deformation of polyacrylic acid induced by high shear flow", *Polym. Comm.*, **27** (1986), 71.
44. Kim, O. K.; Choi, L. S.; Long, T; Yoon, T. H.; "Molecularly controlled drag reduction by poly(acrylic acid)", *Polym. Comm.*, **29** (1988), 168.
45. Kim, O. K.; Choi, L. S.; "A novel molecular association of poly(acrylic acid) in dilute solution under high shear flow", *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **39** (1990), 203.
46. Kim, O. K.; Choi, L. S.; Long, T; McGrath, K.; Armistead, J. P.; Yoon, T. H.; "Unusual complexation behavior of poly(acrylic acid) induced by shear", *Macromolecules*, **26** (1993), 379.
47. Kim, H. Y.; Feng, Z. C.; Chun, J. H.; "Instability of a liquid jet emerging from a droplet upon collision with a solid surface", *Phys. Fluid*, **12** (2000), 531.
48. Klein, J.; "Smart polymer solutions", *Nature*, **405** (2000), 745.
49. Kroschwitz, J. I.; *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley&Sons, EUA, 1990.
50. Lee, E. C.; Muller, S. J.; "Flow light scattering of polymer coil conformation in solutions under shear: effect of solvent quality", *Polymer*, **40** (1999), 2501.
51. Lim, S. T.; Choi, H. J.; Lee, S. Y; So, J. S.; Chan, C. K.; "gamma-DNA induced turbulent drag reduction and its characteristics", *Macromolecules*, **36** (2003), 5348.
52. Little, R. C.; Wiegard, M.; "Drag reduction and structural turbulence in flowing polyox solutions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** (1970), 409.
53. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
54. Lumley, J. L.; "Drag reduction by additives", *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **1** (1969), 367.

55. MacDonald, O. C.; McCartney, H. A.; "A photographic technique for investigating the splashing of water drops on leaves", *Ann. Appl. Biol.*, **113** (1988), 627.
56. Macklin, W. C.; Hobbs, P. V.; "Subsurface phenomena and the splashing of drops on shallow liquids", *Science*, **166** (1969), 107.
57. Macklin, W. C.; Metaxas, G. J.; "Splashing of drops on liquid layers", *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 3963.
58. Mao, M.; Kuhn, D. C. S.; Tran, H.; "Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces", *AIChE J.*, **43** (1997), 2169.
59. Milano, U. H.; *Nuovo Dizionario di Merceologia e Chimica Applicata*, Vol. 5, Villavecchia-Eigenmann, Itália, 1975.
60. Miles, M. J.; Tanaka, K.; Keller, A.; "The behavior of polyelectrolyte solutions in elongational flow; the determination of conformational relaxation times (with an appendix of an anomalous adsorption effect)", *Polymer*, **24** (1983), 1081.
61. Morgan, S. E.; McCormick, C. L.; "Water-soluble copolymers. XXXII: Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure", *Prog. Poly. Sci.*, **15** (1990), 507.
62. Mothé, C. G.; Rao, M. A.; "Rheological behavior of aqueous dispersions of cashew gum and gum arabic: effect of concentration and blending", *Food Hydrocolloids*, **13** (1999), 501.
63. Mourougou-Candoni, N.; Prunet-Foch, B.; Legay, F.; Vignes-Adler, M.; Wong, K.; "Influence of dynamic surface tension on the spreading of surfactant solution droplets impacting onto a low-surface-energy solid substrate", *J. Coll. Int. Sci.*, **192** (1997), 129.
64. Moussa, T.; Tiu, C.; "Factors affecting polymer degradation in turbulent pipe flow", *Chem. Eng. Sci.*, **49** (1994), 1681.
65. Mumick, P. S.; Hester, R. D.; McCormick, C. L.; "Water soluble copolymers. 55: N-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers in drag reduction: effect of molecular structure, hydration, and flow

- geometry on drag reduction performance”, *Polym. Eng. Sci.*, **34** (1994), 1419.
66. Mun, R. P.; Byars, J. A.; Boger, D. V.; “The effects of polymer concentration and molecular weight on the breakup of laminar capillary jets”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **74** (1998), 285.
67. Odell, J. A.; Müller, A. J.; Keller, A.; “Non-Newtonian behavior of hydrolysed polyacrylamide in strong elongational flows: a transient network approach”, *Polymer*, **29** (1988), 1179.
68. Oyama, H. T.; Hemker, D. J.; Frank, C. W.; “Effect of the degree of ionization of poly(methacrylic acid) on the complex formed with pyrene end-labeled poly(ethylene glycol)”, *Macromolecules*, **22** (1989), 1255.
69. Poole, R. J.; Escudier, M. P.; “Turbulent flow of non-Newtonian liquids over a backward-facing step part II. Viscoelastic and shear-thinning liquids”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **109** (2003), 193.
70. Prosperetti, A.; Oguz, H.; “The impact of drops on liquid surfaces and the underwater noise of rain”, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **35** (1993), 577.
71. Rayleigh, F. R. S.; “On the capillary phenomena of jets”, *Proc. Roy. Soc. A*, **29** (1879), 71.
72. Rein, M.; “Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces”, *Fluid Dyn. Res.*, **12** (1993), 61.
73. Rein, M.; “The transitional regime between coalescing and splashing drops”, *J. Fluid Mech.*, **306** (1996), 145.
74. Revista Superinteressante, Super Fotos Especial, 1987.
75. Revista VEJA, ed. 1823, ano 36, nº 40, 08/10/2003.
76. Rho, T.; Park, J.; Kim, C.; Yoon, H. K.; Suh, H. S.; “Degradation of polyacrylamide in dilute solution”, *Polym. Deg. Stability*, **51** (1996), 287.

77. Rodriguez, F.; Mesler, R.; "Some drops don't splash", *J. Coll. Int. Sci.*, **106** (1985), 347.
78. Rouse Jr., P. E.; "A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers", *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1272.
79. Ryskin, G.; "Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory", *Phys. Rev. Letters*, **59** (1987), 2059.
80. Sabadini, E.; Alkschbirs, M. I.; "Drag reduction studied by splashing visualization", *J. Visualization*, **4** (2001), 209.
81. Sabadini, E.; Alkschbirs, M. I.; "Drag reduction in polymer solutions based on splash visualization", *Exp. Fluids*, **33** (2002), 242.
82. Sabadini, E.; Alkschbirs, M. I.; "Drag reduction of poly(ethylene oxide) aqueous solutions based on drop impact images", *J. Phys. Chem.*, (no prelo).
83. Schramm, G.; *A practical approach to rheology and rheometry*, manual da HAAKE rheometers, Alemanha, 1994.
84. Scott, J.C.; Stephens, R.W.; "Use of moiré fringes in investigating surface wave propagation in monolayers of soluble polymers", *J. Acoust. Soc. Am.*, **52** (1972), 871.
85. Sellin, R. H. J.; Hoyt, J. W.; Scrivener, O.; "The effect of drag-reducing additives on fluid flows and their industrial applications – Part 1: Basic Aspects", *J. Hydraul. Res.*, **20** (1982), 29.
86. Shankar P. N.; Kumar, M.; "Vortex rings generated by drops just coalescing with a pool", *Phys. Fluids*, **7** (1995), 737.
87. Soutar, I.; Swanson, L.; "Fluorescence anisotropy studies of polyelectrolyte mobility and interpolyelectrolyte complexation in aqueous solution", *Macromolecules*, **23** (1990), 5170.
88. Souza, A. A.; Laverde Jr., A.; "Aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para estudos de difusão molecular em líquidos: a técnica DOSY", *Quím. Nova*, **25** (2002), 1022.

89. Virk, P. S.; "Drag reduction by collapsed and extended polyelectrolytes", *Nature*, **253** (1975), 109.
90. Yarin, A. L.; Weiss, D. A.; "Impact of drops on solid surfaces: self-similar capillary waves, and splashing as a new type of kinematic discontinuity", *Fluid Mech.*, **283** (1995), 141.
91. Wang, A. B.; Chen, C. C.; "Splashing impact of a single drop onto very thin liquid films", *Phys. Fluids*, **12** (2000), 2155.
92. Whistler, R. L.; Smart, C. L.; *Polysaccharide Chemistry*, Academic Press, Nova York, 1953.
93. White, A.; Hemmings, J. A. G.; "Drag reduction by additives – review and bibliography", BHRA Fluid Engineering, 1976.
94. Worthington, A. M.; "Impact with a liquid surface", *Proc. Roy. Soc. London*, **34** (1882), 217.
95. Worthington, A. M.; Cole, R. S.; "Impact with a liquid surface, studied by means of instantaneous photography", *Proc. Roy. Soc. London*, **25** (1896), 250.
96. Wunderlich, I.; Hoffman, H.; Rehage, H.; "A rheological switch - shear induced phase-transitions in aqueous surfactant solutions", *Rheol. Acta*, **26** (1987), 532.
97. Zhang, X. G.; Basaran, O. A.; "Dynamic surface tension effects in impact of a drop with a solid surface", *J. Coll. Int. Sci.*, **187** (1997), 166.
98. Zimm, B. H.; "Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss", *J. Chem. Phys.*, **24** (1956), 269.