

UNIVERSIDADE ESTUDUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Tese de Doutorado

**REDUÇÃO DO ATRITO HIDRODINÂMICO EM
SOLUÇÕES DE POLÍMEROS E DISPERSÕES
COLOIDAIIS**

Vanessa Cristina Bizotto

Orientador

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

Campinas

2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B554r Bizotto, Vanessa Cristina.
Redução do atrito hidrodinâmico em soluções de
polímeros e dispersões coloidais / Vanessa Cristina
Bizotto. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Redução de atrito. 2. Reologia. 3. Polímero.
I. Sabadini, Edvaldo. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Hydrodynamic drag reduction by polymer solutions and coloidal dispersions

Palavras-chaves em inglês: Hydrodynamic drag reduction, Rheology, Polymer

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Fernando de Almeida França (FEM-UNICAMP), Harry Westfahl Júnior (Laboratório Nacional de Luz Síncroton), Celso Aparecido Bertran (IQ-UNICAMP), Inés Joeques (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 29/04/2008

*“Eu aprendi que posso ir mais longe depois de pensar que não
podia mais”.*

W. Shakespeare

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- à Deus;
- à toda minha família pela paciência, compreensão e apoio financeiro;
- ao Fabrício e a Sandra, pela força nesta etapa final;
- ao Professor Edvaldo Sabadini pela orientação;
- à todos os amigos que passaram e que continuam no laboratório;
- às Oficinas Mecânica e Mecânica Fina e a Oficina da Vidraria do Instituto de Química;
- ao Professor Jarbas (IQ/Unicamp) pela ajuda técnica;
- ao Instituto de Química;
- à UNICAMP pelo apoio financeiro.

Curriculum Vitae
Vanessa Cristina Bizotto

Formação Acadêmica

- Doutora em Química - Área de concentração: Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas (2004-2008).
 - Mestre em Química – Área de Concentração: Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas (2002-2004).
 - Licenciada em Química - Universidade Estadual de Campinas (1998-2003).
 - Bacharel em Química - Universidade Estadual de Campinas (1998-2001).
-

Congressos

- Bizotto V. C., Sabadini E., França F. A.; Paes M. D.; “*Redução de atrito por adição de polímeros em escoamentos mono e bifásicos em tubulações*”, The 12th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, Belo Horizonte-MG (11/2008) – trabalho aceito.
- Bizotto V. C., Sabadini E., França F. A.; Paes M. D.; “*Ação de redutores de atrito em escoamentos mono e bifásicos em tubulações*”, Rio Oil and Gas 2008 Expo and Conference, Rio de Janeiro-RJ (09/2008) – trabalho aceito.
- Bizotto V. C., Francisco K. R., Rodrigues R. K., da Silva M. A., Sabadini E., “*Hydrodynamic drag reduction in polymers and worm-like micelles solutions*”, 21st Conference of the European Colloid and Interface Society, Genebra-Suíça (09/2007).
- Bizotto V. C., Sabadini E., “*Redução de atrito hidrodinâmico por agentes poliméricos e a cinética de degradação molecular*”, 4^o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas-SP (10/2007).
- Bizotto V. C., Francisco K. R., Sabadini E., “*Redução ativa de atrito hidrodinâmico em sistemas aquosos e orgânicos*”, Rio Oil and Gas 2006 Expo and Conference, Rio de Janeiro-RJ (09/2006).
- Bizotto V. C., Sabadini E., “*Redução de atrito hidrodinâmico nas estruturas do splash: efeito de superfície ou de bulk?*”, 29^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP (05/2006).

- Bizotto V. C., Alkschbirs M. I., Sabadini E., “*Splash in polymer solutions*”, 15th Surfactants in Solution Symposium, Fortaleza-CE (06/2004).
- 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)*”, 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG (05/2003).

Publicações

- Bizotto V. C., Sabadini E., “*Poly(ethylene oxide) X Polyacrylamide. Which one is more efficient to promote drag reduction in aqueous solution and less degradable?*”, Journal Applied Polymer Science **110**, 1844-1850 (2008) .
- Bizotto V. C., Alkschbirs M. I., Sabadini E., de Oliveira M. G., “*Effect of Congo Red on the Drag Reduction Properties of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution Based on Drop Impact Images*”, Langmuir **20**, 11315-11320 (2004).

Atividades Acadêmicas

- Estágio de Capacitação Docente – UNICAMP – (08/2004-11/2007).
- Membro da banca de correção da prova de Química do vestibular da UNICAMP-2005, 2006, 2007 e 2008.
- 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 nos produtos de limpeza”, 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, orientada pelo Prof. Dr. Pedro Volpe.

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.

Habilidades Técnicas

- Inglês (leitura, escrita, fala) – nível intermediário.
- Conhecimento dos aplicativos Word, Power Point, Excel, Origin.
- Software de tratamento de imagens: Image Pro Plus e Image Tool.

RESUMO

Quando pequenas quantidades (da ordem de ppm) de polímeros de elevada massa molecular são dissolvidos num solvente submetidos a um escoamento turbulento, elevados níveis de redução de atrito hidrodinâmico (RA) podem ser obtidos. Quando o fluido entra em regime turbulento, ocorrem flutuações de velocidade, perturbações conhecidas por vórtices, com ampla distribuição de tamanhos. As perturbações de pequena dimensão são associadas com a perda de energia viscosa do líquido sob escoamento, sendo que os agentes redutores de atrito atuam nestas estruturas. Uma teoria bastante interessante foi desenvolvida por De Gennes para explicar o fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico. Segundo esta teoria, deve haver uma ressonância entre a frequência de desenvolvimento de vórtices com a frequência de estiramento da macromolécula (dissolvida na solução) para que ocorra o truncamento da cascata de vórtices, diminuindo a dissipação de energia viscosa e, conseqüentemente, reduzindo o atrito hidrodinâmico. Assim, a flexibilidade da macromolécula que promove a redução de atrito é muito significativa. Neste estudo, foram usados dois polímeros flexíveis, poli(óxido de etileno), PEO e poliacrilamida, PAM, e empregadas duas técnicas para se investigar a teoria de De Gennes: impacto de gotas (“splash”) e reometria. No “splash”, a redução de atrito foi estudada pela rápida deformação do líquido durante o impacto da gota, usando as imagens obtidas em uma câmara de alta velocidade. A porcentagem de RA foi determinada com base na altura do jato Rayleigh (uma das estruturas do “splash”). Estes estudos permitiram estabelecer correlações entre a dinâmica de deformação do líquido e da cadeia polimérica. A redução de atrito estudada por reometria se baseia na mudança do esforço (torque) para manter o líquido em determinada rotação. Os resultados obtidos no reômetro são bastante reproduzíveis e permitiram a determinação de efeitos de redução de atrito para concentrações do agente de apenas 2 ppm. A degradação mecânica sofrida pelos polímeros, ao serem submetidos a intenso cisalhamento, também foi avaliada no reômetro rotacional. Um modelo cinético foi proposto para comparar a estabilidade de PEO e PAM frente a degradação mecânica. Observou-se que intrinsecamente os dois polímeros degradam na mesma taxa. Os estudos desenvolvidos no reômetro também permitiram avaliar os efeitos elásticos do agente redutor de atrito (de acordo com a teoria de De Gennes). Estes foram desenvolvidos adicionando-se pequenas concentrações (menores de 1%) de partículas rígidas de sílica em soluções aquosas contendo sistemas flexíveis (PEO). A adsorção de PEO sobre as partículas de sílica levam a formação de sistemas semi-flexíveis, afetando significativamente a capacidade de redução de atrito hidrodinâmico.

ABSTRACT

When a very small amount (in the range of ppm) of a polymer with high-molecular weight is added in turbulent flow, it can cause drastic reduction of frictional drag. In turbulent flow, the velocity fluctuation (vortices) with large size distribution is observed. The small fluctuations are associated with the loss of kinetic energy of the liquid, due to its viscosity, and the drag reducing agents act in these structures.

An interesting theory was developed by de Gennes to explain the drag reduction phenomenon. According to this theory, the frequencies in which the vortices are created and the stretching of the polymer chain must be in resonance, in order to avoid the growing of the cascade of vortices, decreasing the loss of the energy (due to the viscosity), and consequently promoting the drag reduction. Therefore, the flexibility of the macromolecule is very important. In this study two flexible polymers, poly(ethylene oxide), PEO, and polyacrylamide, PAM, were used, and two techniques: the impact of drops (splash) and rheometry were employed to investigate the theory of de Gennes. For splash, the drag reduction was studied using the images of the liquid deformation during the drop impact (in range of some mili-seconds) obtained in a very fast digital camera. The percentage of drag reduction was determined using the maximum height of the Rayleigh jet (one of the splash structures). This study allows us to correlate the dynamic of the liquid deformation and the stretching of the polymer chain. The drag reduction using rheometry is based on the torque necessary to keep the liquid in a specific rotation. The results using the rheometer are very reproducible, allowing the determination of drag reduction even in very low polymer concentration (such as 2 ppm). The polymer mechanical degradation, due to the high shear, was also investigated in the rotational rheometer. A kinetic model was proposed to compare the mechanical stability of both polymers. It was observed that intrinsically, the two polymers undergo degradation in the same rate. The studies in the rheometer also allow the investigation of the elastic effect of the drag reducer agents (according to the theory of de Gennes). They were developed by adding small amounts of colloidal silica particles (less than 1%). The adsorption of the PEO chain at the surfaces of the particle, results in a semi-flexible system, affecting the capability of the particle to promote drag reduction.

Índice

Lista de Símbolos	xxiii
Capítulo 1. A Redução de Atrito Hidrodinâmico	
1.1) Histórico	1
1.2) Fenômeno	3
1.3) Agentes Redutores de Atrito (ARA)	5
1.4) Modelamento da Redução de Atrito Hidrodinâmico	9
1.5) A Flexibilidade Intrínseca dos Agentes Redutores de Atrito (ARA)	20
1.6) Técnicas Experimentais	22
1.7) Objetivos	25
Capítulo 2. Impacto de Gotas – “Splash”	
2.1) Introdução	27
2.1.1) O Fenômeno	27
2.1.2) Aspectos Morfológicos e Temporais	29
2.1.3) Aspectos Energéticos	32
2.1.4) “Splash” e a Redução de Atrito Hidrodinâmico (RA)	35
2.2) Procedimento Experimental	36
2.2.1) Materiais	36
2.2.1.A) Partículas Rígidas: Sílica e Laponita	36
2.2.2) Métodos	37
2.2.2.A) Preparação das Soluções Utilizadas	37
2.2.2.B) Aparato Experimental	38
2.2.2.C) Reprodutibilidade das Gotas	41
2.2.3) Medidas de Algumas Propriedades Físico-Químicas	43
2.3) Resultados e Discussões	43

2.3.1) Aspectos Morfológicos e Temporais	43
2.3.2) Aspectos Energéticos	69
2.3.3) “Splash” e RA	71
2.4) Conclusões	81
Capítulo 3. Reometria	
3.1) Introdução	83
3.1.1) Alguns Conceitos de Reometria	83
3.1.2) Fluxo entre Cilindros Coaxiais Concêntricos – Sistema “Double Gap”	86
3.2) Procedimento Experimental	94
3.2.1) Materiais e Métodos	94
3.2.2) Medidas Reológicas	94
3.3) Resultados e Discussões	95
3.3.1) Reprodutibilidade do Sistema	95
3.3.2) Efeito de Concentração e Massa Molecular de Sistemas Flexíveis sobre a RA	99
3.3.2.A) Concentração: PAM	99
3.3.2.B) Concentração e Massa Molecular Média: PEO	101
3.3.2.c) Efeito de Concentração: PEO x PAM	107
3.3.3) Efeito de Temperatura em Sistemas Flexíveis sobre a RA	109
3.3.4) Efeito de Concentração e Tamanho de Partículas em Sistemas Semi-Flexíveis e Rígidos sobre a RA	110
3.3.5) Degradação Mecânica	119
3.3.5.1)Efeito da Conformação do Novelo Polimérico	127
3.4) Conclusões	130
Considerações Finais	133

Referências Bibliográficas	135
Apêndice 01	145
Apêndice 02	149

Lista de Símbolos

A	Área das placas
ARA	Agentes redutores de atrito
$CTAB$	Brometo de cetiltrimetilamônio
c	Concentração de macromoléculas
c_m	Concentração de eficiência máxima de RA
$c_{P,t}$	Concentração de polímero intacto num tempo t
c^*	Concentração crítica de sobreposição das cadeias poliméricas
D	Diâmetro do tubo
De	Número de Deborah
d	Profundidade do líquido alvo
E_d	Energia de impacto da gota
F	Força
F_0	Constante contendo as características geométricas do rotor
f	Coefficiente de fricção
g	Aceleração da gravidade
H	Altura do rotor ativo
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
h	Altura de queda da gota
L	Altura da superfície de cisalhamento
M_d	Torque
MM	Massa molecular viscosimétrica média do polímero

m	Massa da gota
$NaOH$	Hidróxido de sódio
n	Velocidade do rotor
PAM	Poliacrilamida
PEO	Poli(óxido de etileno)
PIB	Poliisobutileno
PS	Poliestireno
R	Constante dos gases
R_a	R_4, R_2
R_i	R_3, R_1
R_1	Raio interno do copo
R_2	Raio interno do rotor
R_3	Raio externo do rotor
R_4	Raio externo do copo
R_{Cr}	Raio da coroa
R_d	Raio da gota
Re	Número de Reynolds
R_g	Raio de giração do polímero
R_{eff}	Raio efetivo do polímero
R_j	Raio do jato Rayleigh
RA	Redução de atrito hidrodinâmico
T	Temperatura
T_o	Torque do solvente puro
T_p	Torque do solvente contendo ARA
t_{exp}	Tempo da deformação imposta
U_{Cr}	Energia total da coroa

U_{Cv}	Energia total da cavidade
U_j	Energia potencial do jato Rayleigh
v	Velocidade de escoamento
v_d	Velocidade de queda da gota
Z	Eixo de referência
W^*	Início do número de onda para ocorrer RA

Símbolos Gregos

Γ	Razão entre comprimento do polímero e tamanho da turbulência
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\dot{\gamma}_{crit}$	Taxa de cisalhamento crítica
Δ	Incremento da inclinação
δ	$R_4/R_3 = R_2/R_1$
η	Viscosidade do líquido
η_s	Viscosidade do solvente
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
κ_i	Autovalor do i -ésimo modo de relaxação coordenado da macromolécula
λ	Tempo de relaxação da macromolécula
λ_l	Mais longo tempo de relaxação de Zimm
λ_i	Tempo de relaxação do i -enésimo modo de vibração
ρ	Densidade do líquido
σ	Tensão superficial do líquido
τ	Tensão de cisalhamento
τ_M	Tensão de cisalhamento da solução polimérica em $t=0$

τ_s	Tensão de cisalhamento para o solvente puro
τ_p	Tensão de cisalhamento para a solução polimérica
$\tau_{p,t}$	Tensão de cisalhamento da solução polimérica em t
τ_w^*	Tensão de cisalhamento crítica na parede do tubo
Ω	Velocidade angular
Ω_{crit}	Velocidade angular crítica
Ω_t	Constante única para cada par polímero-solvente

CAPÍTULO 1

A REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO

1.1) Histórico

A redução de atrito hidrodinâmico (RA) foi descoberta durante a Segunda Guerra Mundial e, posteriormente publicada em 1948, pelo químico britânico B. A. Toms, que mostrou que uma solução de poli(metil metacrilato) em monoclorobenzeno sob certas condições de fluxo turbulento, oferecia menor resistência ao fluxo do que o solvente puro apenas. Por isto o fenômeno é conhecido também como “Efeito Toms” (Leuchtag, 1978; Shenoy, 1984). Outros nomes pelo qual este fenômeno também é conhecido são “Efeito não-newtoniano”, “Efeito visco-elástico” e “Efeito Texas”, sendo este último devido à contribuição de pesquisadores do Texas no desenvolvimento das pesquisas sobre a redução de atrito (Shenoy, 1984).

Ainda durante a Segunda Guerra Mundial, Mysels, independentemente dos estudos de Toms, observou redução de atrito quando um sabão de alumínio foi adicionado no bombeamento de gasolina (Kulicke *et al.*, 1989). Os resultados deste trabalho foram, entretanto, publicados pela primeira vez muito posteriormente (Shenoy, 1984).

A rigor, as primeiras notícias sobre o fenômeno da redução de atrito são encontradas em publicações de Blatch em 1906, Forrest em 1931 e Brautlecht em 1933, que analisaram o comportamento de fluxo de pasta de papel (Kulicke *et al.*, 1989). Porém, a ocorrência de variação de cerca de 10% do atrito no bombeamento de água em tubos já era observada desde 1883. Na época o fenômeno não foi compreendido, mas posteriormente o efeito foi

atribuído a uma substância viscosa produzida por algas (White & Hemmings, 1976). No entanto, a importância do fenômeno só foi reconhecida próximo ao ano de 1960 por pesquisadores do Texas, que observaram o fato de goma guar em soluções aquosas reduzir a perda de pressão em bombeamento (Leuchtag, 1978).

Por cerca de dez anos, desde a descoberta, nenhuma importância foi dada ao Efeito Toms. No entanto, em 1959 o fenômeno “floresceu”. As primeiras teses foram publicadas, noticiando a surpreendente diminuição do fator de fricção para certas soluções não-Newtonianas como as de carboximetilcelulose em água. Neste mesmo período, pesquisadores da indústria fizeram observações similares com algumas gomas. Estas foram usadas para suspender areia em misturas de areia e água utilizadas em operações de fratura de poços de petróleo (Kulicke *et al.*, 1989; Shenoy, 1984).

Nos anos que se seguiram as realizações iniciais descritas acima, um grande número de artigos e comunicações foram publicados em periódicos voltados para as áreas de reologia, química, engenharias química e mecânica e nas áreas relacionadas com a tecnologia de petróleo. Nestes artigos, as características de fluxo de soluções contendo redutores de atrito foram estudadas para diferentes situações de fluxo interno e externo (Shenoy, 1984).

A redução de atrito pode ser observada naturalmente em alguns peixes que produzem substâncias que reduzem a fricção de seus corpos com a água e, portanto, permitem que nadem rapidamente (Kulicke *et al.*, 1989). Devido a sua importância em termos de economia de energia, necessária para o bombeamento, o fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico tem sido estudado em diversas aplicações práticas: hidrot transporte de sólidos (minérios e também de partículas sólidas como areia, nos processos de fratura de poços

de petróleo, etc), sistemas hidráulicos, recobrimento de cascos de navios, submarinos e torpedos, sistemas de aquecimento e sistemas biomédicos (melhoramento do fluxo sanguíneo em artérias parcialmente bloqueadas) (Sellin *et al.*, 1982).

Duas aplicações de destaque envolvem o uso de redutores de atrito: sistemas de incêndio e bombeamento de óleo. No primeiro caso, como foi demonstrado por bombeiros de Nova York, ocorreu o maior alcance do jato de água contendo pequena quantidade de poli(óxido de etileno), PEO, em relação ao jato contendo apenas água pura. Durante o escoamento dos líquidos na mangueira, o atrito com as paredes desta, dissipa energia, fazendo com que o alcance do jato seja menor para água apenas do que para a solução polimérica. No ensaio, uma única bomba impulsionou os líquidos das duas mangueiras, que possuíam rigorosamente a mesma extensão. A presença do redutor de atrito fez com que, para a mesma pressão (mesma bomba para impulsionar os líquidos) em ambas as mangueiras, a vazão fosse maior para o solvente contendo este (Bayley & Kolesve, 1976). Já em sistemas de bombeamento de óleo, um exemplo significativo do uso de redutores de atrito é no oleoduto que corta o Alasca, que liga a Baía de Prudhoe a Valdez, por uma extensão de 1287 km. Cerca de 30% de redução de atrito é atingida; porém a cada 100 km se faz necessário a reaplicação do redutor de atrito devido a perda de eficácia ocorrida pela degradação das macromoléculas (Kulicke *et al.*, 1989).

1.2) Fenômeno

O fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico é caracterizado por grandes mudanças no fluxo causadas pela presença de quantidades ínfimas de aditivos (da ordem de partes por milhão) (Shenoy, 1984). A presença destes num escoamento turbulento, faz com que diminua os valores de coeficiente de

fricção, quer seja na diminuição na pressão ao longo de tubos, ou na diminuição da energia necessária para bombear um fluido ou impulsionar um objeto através do meio (Morgan & McCormick, 1990). No solvente contendo o agente redutor de atrito, um menor gradiente de pressão é necessário para manter a mesma taxa de fluxo, ou maior taxa de fluxo pode ser atingida para o mesmo gradiente de pressão (Virk *et al.*, 1967).

Do ponto de vista hidrodinâmico, estes efeitos podem estar relacionados com a estabilidade da região laminar, transição para turbulência, formação e quebra de vórtices, transporte turbulento de calor, massa e momento, e flutuações de pressão de superfície (Sreenivasan & White, 2000).

Durante o escoamento do fluido, em baixas velocidades, este se desenvolve num regime laminar, caracterizado pelo deslizamento de placas paralelas, onde apenas movimentos de rotação e translação das moléculas são observados (Lucas *et al.*, 2001). Com o aumento gradativo da velocidade de escoamento, ocorre a formação de estruturas denominadas vórtices, que surgem quando as forças inerciais superam as forças viscosas no fluido. Estas estruturas, que possuem uma distribuição de tamanho e frequência de formação, dissipam energia e tornam o escoamento caótico, caracterizando o regime turbulento (Goodwin & Hughes, 2000).

Atualmente, o fenômeno é pouco compreendido, pois envolve duas áreas ainda controversas da dinâmica de fluidos: turbulência e reologia. Além disso, as equações constitutivas que são utilizadas em reologia de fluidos não-Newtonianos, se aplicam a fluxos estacionários e homogêneos, ou seja, apenas pequenas deformações. O regime turbulento não se insere neste contexto.

A transição entre estes regimes depende das características do fluido, como viscosidade e densidade, e também das geometrias nas quais os ensaios de fluxo são desenvolvidos (Morgan & McCormick, 1990). Para experimentos

desenvolvidos em tubos capilares, pode-se escrever um parâmetro que delimita esta transição de regime, denominado de número de Reynolds (Re):

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (1)$$

onde ρ é a densidade do líquido, v é a velocidade de escoamento, D é diâmetro do tubo e η é a viscosidade do líquido. Para valores maiores do que cerca de 2300, a turbulência é atingida (Little & Wiegard, 1970).

A turbulência pode ser gerada também em experimentos de impacto de gotas, e de forma análoga, o número de Reynolds pode ser definido como (Cossali *et al.*, 1997):

$$\text{Re} = \frac{\rho v_d R_d}{\eta} \quad (2)$$

onde v_d é a velocidade da gota e R_d é o raio da gota.

A partir do número de Reynolds em que acontece a transição de regimes, a redução de atrito ocorre devido à interação das substâncias redutoras de atrito com os vórtices formados, impedindo o desenvolvimento destes e, portanto, reduzindo a turbulência e a dissipação de energia no escoamento (Hershey & Zakin, 1967). Os mecanismos que descrevem a interação serão descritos no item 1.4.

1.3) Agentes Redutores de Atrito (ARA)

Diversos sistemas ARA/solvente tem sido relacionados à redução de atrito. Os tipos de ARA freqüentemente empregados incluem polímeros,

surfatantes e sistemas micelares, suspensão de partículas insolúveis tais como grãos finos ou fibras, e polímeros misturados com sabões ou fibras (Morgan & McCormick, 1990). Alguns ARA naturais como polissacarídeos produzidos por algas (Shenoy, 1984), DNA e colágeno (Berman *et al.*, 1978), além de algumas gomas (como goma guar e xantana) também produzem o efeito, porém normalmente requerem maior concentração para se ter o mesmo efeito dos polímeros sintéticos (Sellin *et al.*, 1982). Na Figura 1 podem ser observados os resultados de redução de atrito em função da concentração para alguns polímeros sintéticos e naturais.

A maioria dos estudos de redução de atrito têm sido desenvolvidos com soluções contendo pequenas quantidades, da ordem de partes por milhão, de polímeros de cadeia linear e de elevada massa molecular média (M_w) (da ordem de 10^6 g mol^{-1}) dissolvidos em solventes aquosos ou orgânicos (Shenoy, 1984). Polímeros sintéticos com estas características, e que produzem bons índices de redução de atrito em sistemas aquosos, são PEO e PAM, sendo por isso os mais estudados na literatura (Hoyt, 1966; Little & Wiegard, 1970; Kenis, 1971; Peyser & Little, 1971; Cowan *et al.*, 2001). Dependendo das condições de fluxo, podem ser obtidos até 80% de redução de atrito para esses sistemas (Kenis, 1971; Bailey & Kolesve, 1976). Já em meios orgânicos, os polímeros poliisobutileno (PIB) e poliestireno (PS) são normalmente estudados devido a sua importância nos sistemas de bombeamento de petróleo e seus derivados (Ram *et al.*, 1967; Choi *et al.*, 1999; Kim *et al.*, 2005).

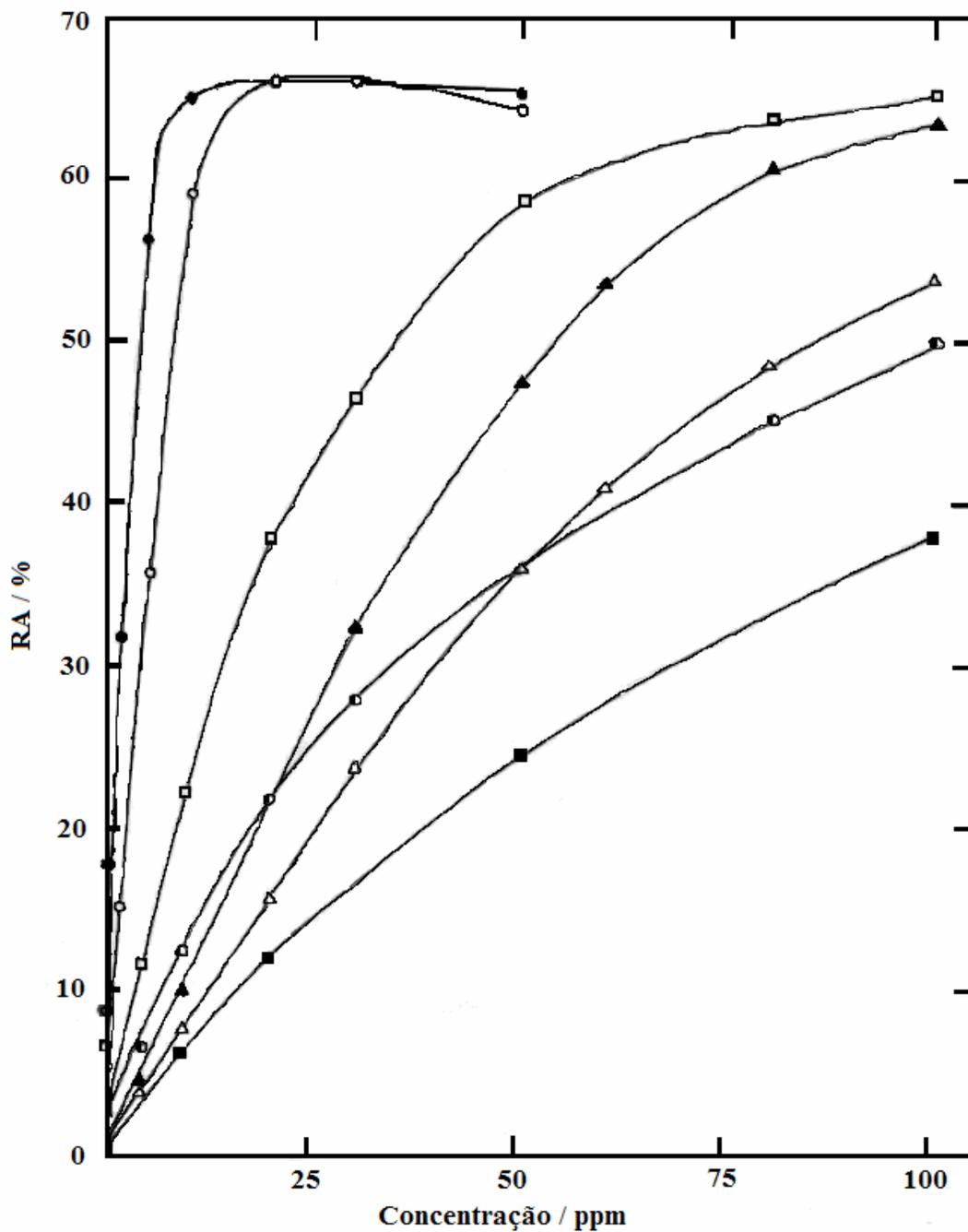


Figura 1. Redução de atrito em função da concentração para alguns polímeros sintéticos e naturais: (●) PEO; (○) Poliacrilamida, PAM; Polissacarídeos: (□) *Xanthomanas Campestris*; (▲) *Pseudomonas sp.*; (Δ) *Neisseria sp.*; (■) *Arthrobacter viscosus*; (◐) goma guar (adaptado de Kenis, 1971).

Para polímeros, outras variáveis como qualidade do solvente e temperatura, também afetam a eficiência destes na capacidade de reduzir o atrito, uma vez que alteram a conformação macromolecular e, conseqüentemente, a interação das cadeias com a turbulência. A eficiência da redução de atrito é maior em bom solvente do que em mal solvente (Kim *et al.*, 2005).

Os efeitos de tamanho de cadeia dos polímeros e degradação pelo cisalhamento são aspectos bastante estudados. A redução de atrito ocorre somente com uma massa molecular mínima do polímero, e aumenta com aumento desta até atingir um máximo. Com a diminuição da massa molecular devido à degradação mecânica durante o cisalhamento, a eficiência da redução de atrito também é diminuída (Morgan & McCormick, 1990). Neste ponto, apesar de partículas sólidas não serem tão estudadas quanto os polímeros, elas apresentam a vantagem de não sofrerem degradação mecânica, além de poderem ser adicionadas e removidas do fluido com grande facilidade, o que torna sua aplicação do ponto de vista industrial bastante interessante (Shenoy, 1984). Outro sistema bastante interessante, que também não sofre degradação mecânica, é o composto por estruturas macromoleculares gigantes (conhecidas por micelas do tipo “worm-like”), que são formadas por surfatantes catiônicos e determinados co-solutos. Além de produzirem bons índices de redução de atrito (cerca de 60%), estas estruturas micelares gigantes apresentam a vantagem de se recombinarem após sofrerem degradação devido ao cisalhamento, recuperando a capacidade de redução de atrito (Cooper-White *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2005).

No caso de partículas rígidas, como sílica e laponita, estas não produzem bons índices de redução de atrito ou requerem grandes concentrações para atingirem a mesma porcentagem de redução de atrito como

as obtidas para polímeros flexíveis (Kulicke, 1989; Manhart, 2003; Manhart, 2004). Outra forma interessante de produzir redução de atrito envolve pequenas bolhas de ar injetadas no canal do escoamento (Kitagawa *et al.*, 2005).

A ínfima quantidade dos ARA, sua natureza química e a forma com que estes agentes atenuam as turbulências são questões estimulantes nos estudos sobre o fenômeno. No entanto, ao mesmo tempo, o caráter extremamente diluído das soluções e a natureza caótica da turbulência, fazem com a redução de atrito seja um fenômeno difícil e complexo para ser tratado. Alguns modelos que abordam o Efeito Toms serão apresentados na próxima seção.

1.4) Modelamento da Redução de Atrito Hidrodinâmico

Devido ao caráter extremamente diluído das soluções contendo os ARA e a complexidade da turbulência, diversas teorias têm sido propostas para explicar a redução de atrito hidrodinâmico, mas nenhuma é aceita integralmente. As teorias sugerem que as moléculas dos ARA interferem na produção, no desenvolvimento ou no transporte da turbulência, e a maioria delas considera o efeito de parede pelo fato dos estudos de redução de atrito serem desenvolvidos na sua maioria em tubos (Morgan & McCormick, 1990).

Os modelos podem ser agrupados conforme seu enfoque principal: escala de comprimento, relacionado com comprimento ou raio de giração do ARA; escala de tempo, relacionado com o tempo de relaxação da cadeia polimérica; e de energia, relacionado a habilidade dos ARA de alterarem o balanço de energia do fluxo turbulento (Morgan & McCormick, 1990).

Em relação ao modelo que considera escala de comprimento, Virk (Virk *et al.*, 1967; Virk, 1971; Virk, 1975) definiu quatro regimes de fluxo para soluções poliméricas redutoras de atrito em tubos, dados em termos de

coordenadas de Prandl-von Karman (Figura 2). Geralmente, os resultados de redução de atrito na literatura são discutidos em termos dessas coordenadas.

O primeiro regime é o regime laminar (L) (que se relaciona com baixos números de Reynolds), em que a solução polimérica segue a mesma curva que a do solvente:

$$(f)^{-1/2} = \frac{\text{Re}(f)^{1/2}}{16} \quad (3)$$

onde f é o coeficiente de atrito.

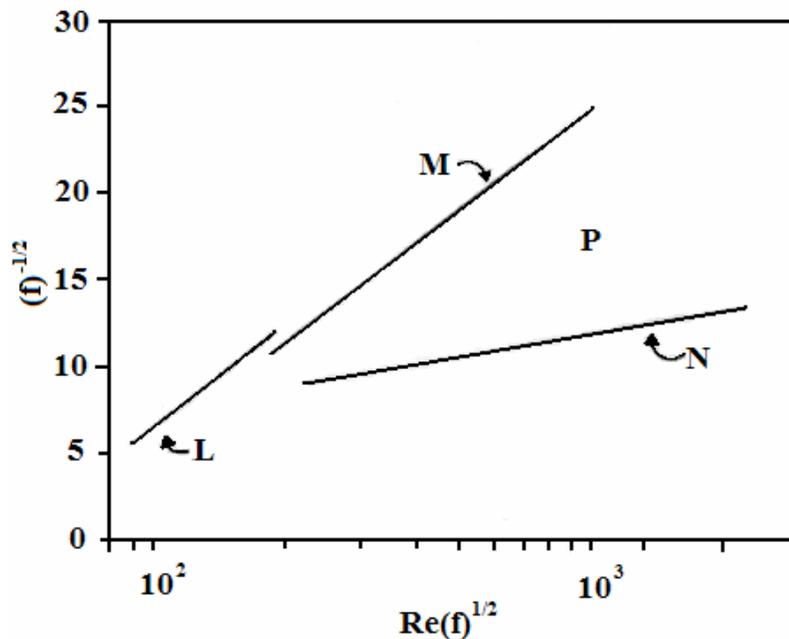


Figura 2. Regimes de fluxo de Virk para fluxo em tubos (adaptado de Morgan & McCormick, 1990).

O segundo é o regime para o solvente puro (N), o qual é turbulento e obedece a seguinte relação:

$$(f)^{-1/2} = 4,0 \log_{10} \text{Re}(f)^{1/2} - 0,4 \quad (4)$$

O terceiro é o regime (na verdade uma faixa entre N e M) para o sistema solvente + polímero (P), sendo que este depende das propriedades das soluções poliméricas, tais como concentração, solvatação e massa molecular média:

$$(f)^{-1/2} = (4,0 + \Delta) \log_{10} \text{Re}(f)^{1/2} - 0,4 - \Delta \log_{10} \sqrt{2} DW^* \quad (5)$$

onde o incremento da inclinação [$\Delta = (df^{1/2}/d\log_{10}\text{Re}f^{1/2})_p - 4,0$] é uma medida da quantidade de redução de atrito, e o início do número de onda ($W^* = (\tau_w^*/\rho)^{1/2}/\eta_s$) é uma função da tensão de cisalhamento crítica na parede do tubo (τ_w^*), que corresponde a tensão limite, na qual a curva para a solução polimérica começa a se diferenciar da curva do solvente puro, ou seja, onde ocorre a RA. A RA é um fenômeno energético, no qual as taxas de dissipação e produção de energia turbulenta possuem um valor máximo em certa distância da parede. Define-se então, um parâmetro adimensional, característico da turbulência, chamado de número de onda de dissipação de energia (W^*), sendo que este é uma medida da escala fina da turbulência, portanto relacionado com a formação dos pequenos vórtices (Virk, 1975).

O último regime é o de máxima redução de atrito (M). Esta é a assíntota da máxima redução de atrito, onde as mudanças nos parâmetros da solução polimérica já não podem mais aumentar a eficiência da redução de atrito. A curva é descrita por:

$$(f)^{-1/2} = 19,0 \log_{10} \text{Re}(f)^{1/2} - 32,4 \quad (6)$$

Virk sugeriu que o início da redução de atrito (τ_w^*) se relaciona com o raio de giração, através da Equação 7:

$$R_g^3 \tau_w^* = \Omega_t \quad (7)$$

onde Ω_t é uma constante que é única para cada par polímero/solvente e R_g é o raio de giração do polímero em certo solvente.

A Teoria de Virk prevê que o início da redução de atrito (ponto onde se inicia a diferenciação do solvente puro) ocorre quando a razão entre o comprimento do polímero e o tamanho da turbulência (o tamanho do vórtice, por exemplo), Γ , atinja certo valor característico:

$$\Gamma = \left(\frac{2R_g}{\eta} \right) \left(\frac{\tau_w^*}{\rho} \right) \cong 0,015 \quad (8)$$

A maior limitação desta teoria é a sua abordagem mais qualitativa. Entretanto, ela é útil para prever qualitativamente a redução de atrito para diferentes tipos de ARA (Morgan & McCormick, 1990).

Os modelos que consideram a escala temporal (Lumley, 1969) prevêem que o início da redução de atrito ocorre quando, a razão entre as escalas de tempo para relaxação da molécula, que atua como redutora de atrito, e o do tempo de vida da turbulência (vórtice) satisfaz a relação:

$$\lambda_1 \dot{\gamma}_{crit} = \frac{MM\eta_s[\eta]}{2,367RT} = 1,0 \quad (9)$$

onde λ_I é o tempo de relaxação da macromolécula, $\dot{\gamma}_{crit}$ é a taxa de cisalhamento crítica, MM é a massa molecular viscosimétrica média do polímero, η_s é a viscosidade do solvente, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca do polímero, R é a constante dos gases e T é a temperatura.

Lumley sugeriu um valor crítico de tensão de cisalhamento na parede, na qual as macromoléculas se expandem devido às flutuações da turbulência. Isto ocorreria não na subcamada laminar próxima a parede do tubo, mas preferencialmente no núcleo do tubo, onde se desenvolve o regime turbulento. Na subcamada laminar, os novelos poliméricos não se deformam muito, e a viscosidade de cisalhamento não aumenta consideravelmente, além do que para o solvente puro apenas. Na região turbulenta, a expansão macromolecular produz um aumento significativo da viscosidade elongacional, o que extingue os pequenos vórtices dissipativos e reduz o transporte da turbulência no interior do tubo. A supressão dos vórtices nesta região turbulenta resulta num espessamento da subcamada e, conseqüentemente, na redução de atrito.

Lumley ainda previu que a interação ocorre preferencialmente com estruturas da turbulência de menor dimensão do que as de maior, e relatou que a turbulência remanescente no regime de máxima redução de atrito consiste de grandes vórtices. Este máximo está relacionado com a expansão da espessura da subcamada até o centro do tubo.

Esta teoria é interessante, pois considera vários aspectos da redução de atrito como: seu início, correlação com massa molecular, mudanças no campo de velocidade do fluxo e a máxima redução de atrito. No entanto, não trata de outros aspectos importantes como as interações polímero-solvente e a flexibilidade da cadeia polimérica.

O princípio básico da viscosidade extensional ou elongacional desenvolvido por Lumley foi usado por Ryskin (Ryskin, 1987), que considerou a natureza transiente da extensão macromolecular, para desenvolver uma teoria quantitativa da redução de atrito, baseado no modelo de “iô-iô”. Neste modelo, as macromoléculas se desenrolam quando submetidas ao fluxo extensional. A porção central das cadeias se alinha, enquanto as partes finais permanecem enoveladas. Quando a turbulência diminui, o polímero retorna para sua conformação enovelada. Este movimento causa um aumento significativo da viscosidade local da solução. Porém, esta teoria é também específica para redução de atrito causada por polímeros, e não serve para prever o comportamento de sólidos e sistemas micelares.

Em relação ao modelo de escala de tempo, Berman (Berman, 1977; Berman, 1978) ressaltou que o início e a magnitude da redução de atrito estão relacionados às escalas de tempo de moléculas individuais, e que são independentes da distribuição da massa molecular das espécies.

O tempo que a macromolécula permanece esticada no fluxo pode ser estimado do mais longo tempo de relaxação molecular previsto pelas Teorias de Rouse-Zimm (Rouse, 1953; Zimm, 1956).

Rouse considerou a cadeia polimérica como sendo constituída por esferas (sub-moléculas) conectadas por molas hookeanas, sendo que o escoamento da solução causa a deformação e o alinhamento da cadeia no fluxo, conseqüentemente diminuindo sua entropia. Este processo é acompanhado pelo armazenamento de energia elástica nas molas, que é restituída devido ao movimento browniano das esferas, aumentando a entropia do sistema. Zimm acrescentou ao Modelo de Rouse as interações hidrodinâmicas entre as sub-moléculas. Isto é, a fricção de uma sub-molécula

com o solvente pode afetar uma outra sub-molécula vizinha, conforme está esquematicamente apresentado na Figura 3.

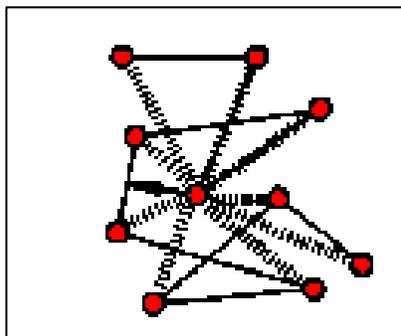


Figura 3. Representação do modelo de esferas pela teoria de Zimm (com interações hidrodinâmicas).

Estes movimentos coordenados das submoléculas produzem um espectro de relaxação macromolecular, correspondentes aos modos coordenados das vibrações moleculares (Figura 4), dado pela Equação 10 (Hershey & Zakin, 1967):

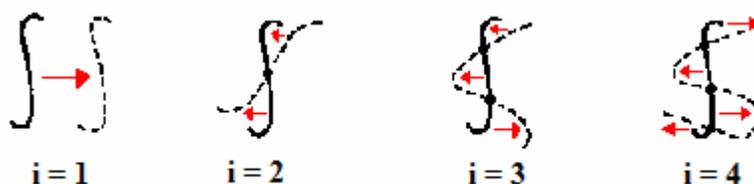


Figura 4. Representação dos quatro primeiros modos característicos dos movimentos coordenados de uma macromolécula flexível.

$$\lambda_i = \frac{MM\eta_s[\eta]}{0,586RT\kappa_i} \tag{10}$$

onde κ_i é o autovalor do i -ésimo modo de relaxação coordenado da macromolécula.

Para pequenos valores de i , o tempo de relaxação é maior e diminui rapidamente quando i aumenta. Isto significa que, o grau de coordenação entre os movimentos dos segmentos aumenta quando i diminui, sendo então que o primeiro modo de vibração ($i = 1$), que corresponde ao movimento coordenado de todos os segmentos, resulta na maior contribuição para o tempo de relaxação molecular, e a Equação 10 pode ser reescrita como (Zimm, 1956):

$$\lambda_1 = \frac{MM\eta_s[\eta]}{0,586RT} \quad (11)$$

Considerando este critério temporal, para que a macromolécula se alinhe no fluxo turbulento, interagindo com os vórtices e reduzindo o atrito, é necessário impor uma taxa de cisalhamento que seja no mínimo igual ou superior a freqüência de estiramento molecular, dada pelo inverso do tempo de relaxação (Gason *et al.*, 2001).

Uma abordagem um pouco diferente sobre o mecanismo da redução de atrito, na qual os efeitos de parede foram eliminados, foi proposta por De Gennes e Tabor (De Gennes, 1990). Tal teoria, conhecida como Teoria Elástica e já detalhada anteriormente (Bizotto, 2004), será descrita brevemente. Esta se baseia nas flutuações tridimensionais de velocidade ($U(r)$) que ocorrem num meio homogêneo e isotrópico. As flutuações de velocidade, em números de Reynolds elevado, fluem tridimensionalmente e se dispersam em todas as possibilidades de números de onda (relacionados com r). Em escalas

pequenas, nas quais a viscosidade é dominante, ocorre a dissipação de energia do fluido, enquanto que nas escalas grandes, ocorre o transporte do mesmo. As flutuações em escalas pequenas (pequenos vórtices) se propagam na forma de uma “cascata”. Esta hierarquia de vórtices está descrita na teoria da cascata de Kolmogorov. Esta teoria diz respeito a escoamentos plenamente desenvolvidos, em que homogeneidade e isotropia são assumidas. Esta hipótese é válida longe do bordo (efeitos de parede) e em escalas suficientemente pequenas, e é baseada em observações e experimentos. Ao longo do processo de transferência de energia cinética de escalas maiores para menores, o movimento em cada escala acaba perdendo as informações não-homogêneas e não isotrópicas dos mecanismos geradores de energia nas grandes escalas. Em escalas menores, o comportamento do fluido passa a ser independente da geometria do sistema e das forças agindo nas grandes escalas. A energia cinética é, assim, transferida em forma de cascata, até escalas muito menores, onde finalmente a energia começa a ser dissipada, de maneira significativa por efeitos viscosos. É nesse processo fundamental que a teoria de Kolmogorov é calcada (Welter, 2006).

De Gennes e Tabor propuseram uma relação existente entre a frequência de formação de vórtices, dada por $U(r)/r$, e o inverso do tempo de relaxação macromolecular, $1/\lambda_1$, obtido pela teoria de Zimm (que é a frequência de estiramento da cadeia polimérica) (Equação 11).

Em relação à questão da flutuação de velocidades, se grandes valores de r (pode-se dizer grandes vórtices) forem considerados, a frequência $U(r)/r$ é muito menor do que $1/\lambda_1$ e, neste caso, nenhuma contribuição importante do polímero é observada. Entretanto, há um valor crítico de r (r^*) onde as duas frequências, aquela relativa à formação dos vórtices e a relacionada com a relaxação dos polímeros, se igualam.

Os efeitos visco-elásticos ocorrem em frequências maiores do que $1/\lambda_1$, ou equivalentemente em escalas onde $r < r^*$, que estão relacionados à 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. Tal situação pode ser observada na representação mostrada na Figura 5.

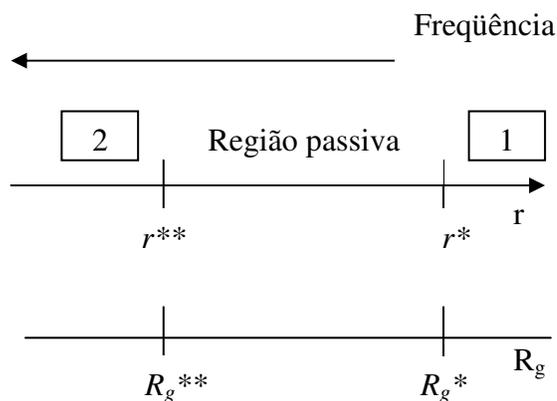


Figura 5. Representação esquemática das escalas relativas às dimensões espaciais dos vórtices (r) e do raio de giração da macromolécula (R_g). Somente perturbações de escala r que estejam dentro da região passiva deformarão a macromolécula, cujo R_g esteja neste limite.

Deste modelo é possível concluir que, na região 1 da Figura 5, a macromolécula não será deformada, pois a frequência de formação de vórtices é muito menor do que a frequência de estiramento da cadeia polimérica. Já na região 2, o limite elástico é atingido, ou seja, a macromolécula não possui mais capacidade elástica, tendo o comportamento de um bastão rígido,

podendo apenas se orientar no escoamento. Esta escala espacial também depende da massa molecular do polímero, que se relaciona com o raio de giração (R_g) da macromolécula: a cadeia polimérica sofrerá deformação no intervalo de $r^* > r > r^{**}$, se o raio de giração da macromolécula também estiver neste intervalo.

De acordo com a teoria, ocorrerá um truncamento da cascata, ou seja, os vórtices, ao atingirem a dimensão dentro da região passiva, serão impedidos de se desenvolverem para vórtices menores, os quais são os responsáveis pela dissipação (Screenivasan & White, 2000), conforme está simplificada representado na Figura 6.

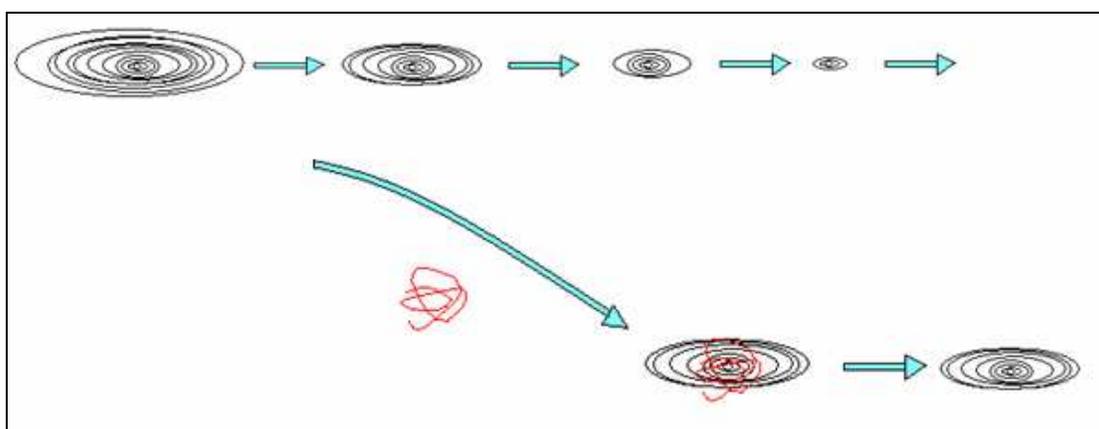


Figura 6. Representação esquemática do desenvolvimento de um vórtice e sua interação com a macromolécula (em vermelho), impedindo seu desenvolvimento.

Em relação ao modelo de Lumley, De Gennes e Tabor argumentaram que os efeitos viscosos descritos naquele modelo não são completamente relevantes para o fenômeno da redução de atrito (Bhattacharjee & Thirumalai, 1991).

Modelos que consideram a redução de atrito hidrodinâmico devido puramente a efeitos elásticos não são convenientes para partículas rígidas. Neste caso, os efeitos de redução de atrito são explicados por um mecanismo alternativo baseado em efeitos viscosos via orientação das partículas no escoamento (Manhart, 2003). No escoamento turbulento, as partículas sofrem movimentos de rotação e translação, alterando a vorticidade do escoamento (Sharifi & Azaiez, 2005).

Considerando o cenário da Teoria Elástica proposta por De Gennes, uma questão interessante e que será abordada nesta Tese, é de como a redução de atrito se manifesta frente a sistemas coloidais com ampla faixa de flexibilidade intrínseca (partículas rígidas, semi-rígidas e muito flexíveis).

1.5) A Flexibilidade Intrínseca dos Agentes Redutores de Atrito (ARA)

Como já citado, dispersões de partículas rígidas (como sílica e laponita, cujas características serão descritas no item 2.2.1.A) podem produzir o efeito de reduzir o atrito hidrodinâmico. Porém, estes tipos de partículas não são tão estudados quanto os polímeros devido ao pequeno resultado que produzem, que dependendo das condições, pode resultar em 20% de redução de atrito (Paschkewitz et al., 2004). Entretanto, para melhor compreender o fenômeno da redução de atrito, considerando-se a teoria elástica de De Gennes, e a contribuição em termos das componentes elástica e apenas de orientação dos ARA na redução da turbulência, é interessante estudar os sistemas com ampla faixa de flexibilidade intrínseca. No caso das partículas rígidas, apenas efeitos direcionais devem ser observados sob fluxo turbulento.

A fim de avaliar a Teoria Elástica, procuramos neste trabalho estudar os efeitos da flexibilidade dos ARA usando a seguinte estratégia: a flexibilidade das partículas coloidais foi aumentada pela adsorção de polímeros flexíveis (PEO e PAM) sobre as partículas anteriormente descritas (representando a categoria semi-rígida). A variação da concentração do polímero permitiu variar a extensão da camada hidrodinâmica (parte flexível) da partícula coloidal e seus efeitos sobre a redução de atrito. Como o estudo envolve polímeros de elevada massa molecular, em determinadas concentrações ocorre a conexão entre várias partículas, afetando a capacidade de redução de atrito hidrodinâmico pela partícula. No outro extremo da escala de flexibilidade, foram estudados os polímeros flexíveis (PEO e PAM). Assim, também pode ser pensado que a partícula modula a fração flexível da cadeia polimérica, pois a fração do polímero que foi adsorvida (na forma de trilhas) não contribui mais elasticamente para o efeito de redução de atrito.

Estudos feitos em reômetro rotacional mostram que dispersões de laponita em baixa concentração (1-3%) apresentam visco-elasticidade (Mourchid et al., 1995; Bonn et al., 1999). Entretanto, estudos feitos por Pereira e Pinho (2002) com concentrações de laponita de 1 e 1,5% resultaram em baixos índices de redução de atrito: cerca de 6%, sendo que este foi aumentado quando carboxi(metil celulose) foi adsorvida sobre a laponita.

Conforme já mencionado, uma das vantagens no uso das partículas rígidas em relação aos polímeros é sua resistência à degradação no cisalhamento. Esta característica tem sido utilizada para aumentar a resistência à degradação de polímeros, através da adsorção destes sobre a superfície das partículas (Paschkewitz et al., 2004).

1.6) Técnicas Experimentais

Considerando as várias geometrias que podem ser utilizadas nos estudos sobre a redução de atrito hidrodinâmico, duas classificações podem ser utilizadas: de “fluxo externo”, o qual inclui fluxo sobre placas planas bem como em todas as direções de corpos submersos, como cascos de navios; e de “fluxo interno”, o qual inclui situações de fluxo em tubos, dutos e bombas (Kulicke *et al.*, 1989).

Em relação ao denominado “fluxo interno”, geralmente as medidas de redução de atrito são feitas em tubos capilares (Hoyt, 1966; Little, 1971; Kulik, 2001), que permitem medir diferenças de pressão através de dois transdutores colocados em pontos distintos da tubulação (Figura 7). Este tipo de sistema foi usado por Toms em sua descoberta primordial.

A redução de atrito também pode ser quantificada em função do torque aplicado em discos rotatórios (Kalashnikov, 1998; Choi *et al.*, 1999; Koeltzsch *et al.*, 2003). O torque requerido para manter uma rotação constante é menor para solução contendo o redutor de atrito do que para o solvente puro, e a porcentagem de redução de atrito (% RA) é definida como:

$$\%RA = \frac{T_0 - T_p}{T_0} \times 100 \quad (12)$$

onde T_0 é o torque requerido para o solvente puro e T_p é o torque requerido para o solvente contendo o ARA.

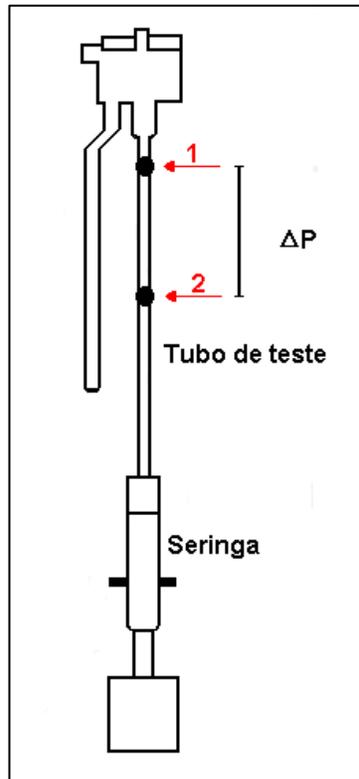


Figura 7. Esquema do reômetro de fluxo utilizado para medidas de redução de atrito em tubos circulares através da diferença de pressão (adaptado de Bailey & Kolesve, 1976).

Recentemente, Nakken e colaboradores (2001, 2004) apresentaram uma nova técnica para estudar a redução de atrito usando um reômetro contendo sensores cilíndricos concêntricos de parede dupla (“double gap”). Neste tipo de experimento, o torque necessário para deformar o fluido contendo o ARA, em condições turbulentas, é menor que o correspondente torque aplicado ao solvente puro, como definido acima. O ponto mais atraente desta técnica é a grande precisão ($\pm 2,5\%$), que pode ser obtida em termos de torque e taxa de deformação, além da pequena quantidade de amostra e tempo de análise. Como esta é uma das técnicas utilizadas neste trabalho, seus detalhes, como a

turbulência desenvolvida e a interação do ARA com esta, serão apresentados no Capítulo 3.

Recentemente, demonstramos que a visualização da dinâmica de deformação do fluido a partir do impacto de uma gota contra uma superfície líquida rasa (“splash”) também pode ser utilizada para estudar o fenômeno (Sabadini & Alkschbirs, 2001; Sabadini & Alkschbirs, 2002; Sabadini & Alkschbirs, 2004; Sabadini *et al.*, 2004). Durante o impacto, a turbulência gerada devido à deformação caótica da massa líquida, e sua interação com o redutor de atrito, resulta em menor dissipação de energia, que pode ser observada nas estruturas formadas no impacto. Esta técnica, bem como os resultados obtidos, será apresentada no Capítulo 2.

As duas técnicas utilizadas nesta Tese (medida do torque aplicado no reômetro e do impacto de gotas) possuem suas particularidades. No impacto de gotas é possível visualizar nas estruturas dinâmicas formadas, a característica elongacional das soluções poliméricas, além de poder relacionar o tempo de deformação do fluido com o tempo de relaxação da macromolécula. Além disso, os efeitos de parede são minimizados. Porém, devido ao caráter caótico da deformação da massa líquida durante o impacto da gota, ela pode ser utilizada apenas do ponto de vista qualitativo. Já com o reômetro, foram obtidos os primeiros resultados de redução de atrito em sistemas aquosos usando a geometria do tipo “double gap”. Além das suas vantagens experimentais já apresentadas, é possível avaliar a estabilidade mecânica dos polímeros estudados ao serem submetidos ao elevado cisalhamento, no qual o efeito Toms é dominante.

1.7) Objetivos

Esta Tese teve como principais objetivos relacionar e compreender as questões microscópicas da interação de macromoléculas com os vórtices formados, num escoamento turbulento, com a teoria elástica desenvolvida por De Gennes. Além disso, relaciona-las a diminuição da perda de energia viscosa e conseqüente redução de atrito. Esta teoria prevê que esta interação é grandemente afetada pela flexibilidade da macromolécula e para isto, estudos foram feitos com sistemas flexíveis (PEO e PAM), compostos apenas por polímeros, semi-flexíveis (PEO+sílica), compostos de polímeros adsorvidos sobre as partículas, e rígidos compostos apenas por partículas rígidas (sílica). Na literatura, pelo próprio caráter caótico da turbulência e a natureza diluída das soluções poliméricas (ppm), pouca atenção tem sido dada a correlação entre as observações experimentais e as teorias existentes para explicar a redução de atrito.

Tais estudos foram feitos utilizando-se duas técnicas: impacto de gotas (“splash”) e medidas de torque (reômetro). No “splash” é possível observar nas estruturas dinâmicas formadas a elongação destas e correlaciona-las com o tempo de deformação da macromolécula, sem considerar efeitos de parede. Esta análise só é possível com a filmagem do impacto feita por uma câmera rápida (cerca de 1000 quadros/segundo). Já com o reômetro do tipo “double gap”, além de serem obtidos os primeiros resultados de redução de atrito em sistemas aquosos, pode-se obter de forma rápida e precisa medidas de torque para os diversos sistemas estudados. Isto é importante, pois os sistemas flexíveis são altamente sensíveis a adição de partículas rígidas, o que torna a análise mais fina em termos da Teoria Elástica de De Gennes.

Um outro aspecto importante abordado e sobre o qual não há um consenso na literatura, é o mecanismo de degradação das soluções poliméricas

quando submetidas a escoamentos turbulentos, ou seja, qual polímero, dentre os utilizados neste trabalho PEO ou PAM, seria mais resistente à degradação mecânica, com conseqüente alteração na redução de atrito. Este tipo de estudo só pode ser feito no reômetro, mantendo-se as soluções sob elevado cisalhamento durante certo período de tempo. Baseado nas características moleculares de ambos os polímeros, um modelo de cinética química pode ser proposto.

CAPÍTULO 2

IMPACTO DE GOTAS – “SPLASH”

2.1) Introdução

2.1.1) O Fenômeno

O impacto de uma gota contra uma superfície líquida (que será designada por líquido alvo) pode produzir o “splash”. A ocorrência deste depende da combinação de alguns parâmetros como: diâmetro da gota, velocidade de impacto, altura de queda da gota, densidade da gota, viscosidade, tensão superficial e profundidade do líquido alvo e rugosidade da superfície de impacto (Macklin & Metaxas, 1976; Mourougou-Candoni *et al.*, 1997; Crooks & Boger, 2000). Neste trabalho, os impactos foram feitos contra uma superfície líquida rasa, em que a profundidade do líquido alvo (cerca de 3 e 1 mm) foi menor do que o diâmetro da gota (cerca de 4 mm).

A seqüência de eventos que ocorrem durante a formação do “splash” é descrita por diversos autores (Macklin & Hobbs, 1969; Rein, 1996; Cheny & Walters, 1999). Alguns milisegundos 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 formação de uma estrutura com a forma de coroa. Na seqüência, as paredes da coroa colapsam e se tornam espessas, e a cavidade começa a se fechar. Os efeitos combinados do colapso da coroa e do fechamento da cavidade podem impelir

uma coluna líquida com escoamento aproximadamente uniaxial, denominada de jato Rayleigh. Ao atingir a altura máxima, o jato sofre fragmentação devido à ação das forças capilares. Na Figura 8 podem ser observadas imagens da coroa e do jato Rayleigh obtidas em nosso laboratório para água.

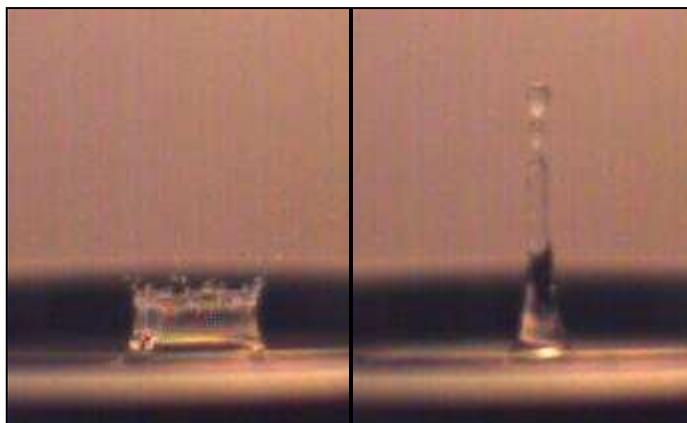


Figura 8. Imagens da coroa e do jato Rayleigh para água.

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). A beleza das estruturas formadas no impacto de gotas, aguçada pela curiosidade, motivou Worthington, no final do século XIX, a explorar o “splash” feito no leite, utilizando-se do método de fotografia rápida (Worthington, 1882; Worthington & Cole, 1896).

Devido a formação das belas e detalhadas estruturas formadas no “splash”, estas são associadas ao poder de definição de uma foto, e por isso muito utilizadas em campanhas publicitárias.

Vários são os interesses científicos baseados nas estruturas do “splash”, tal como 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), em sistemas de impressão a tinta (Mao *et al.*, 1997), entre outros. Os estudos envolvem não somente a deformação produzida no impacto de gotas contra superfícies líquidas ou sólidas (Chandra & Avedisian, 1991; Rein, 1993; Yarin & Weiss, 1995; Zhang & Basaran, 1997; Kim *et al.*, 2000), mas também no impacto de esferas sólidas sobre estas (Cheny & Walters, 1996; Field, 1999; Thoroddsen & Shen, 2001). Os aspectos mais estudados envolvem a instabilidade do jato líquido, a expansão da gota no impacto com variações da rugosidade superficial, medidas de ângulo de contato e de tensão superficial dinâmica, e efeitos viscoelásticos.

A adição de agentes redutores de atrito (polímeros e partículas) causa alterações visíveis na morfologia das estruturas formadas no “splash”, principalmente na altura do jato Rayleigh, e também na evolução temporal do processo.

2.1.2) Aspectos Morfológicos e Temporais

As mudanças que ocorrem na altura do jato Rayleigh e a diminuição da fragmentação dos jatos secundários que se formam no topo da coroa, além de serem mais alongados, são atribuídas à viscosidade elongacional das soluções, quando pequenas quantidades de agentes redutores de atrito são adicionadas a água (Sabadini & Alkschbirs, 2004; Sabadini *et al.*, 2004).

Curiosamente, em artigo recente, Grumstrup e Belmonte (2007) geraram uma coroa muito elástica usando dois líquidos Newtonianos. Estes pesquisadores estudaram o “splash” entre uma gota, constituída de uma solução de salicilato de sódio, e o líquido alvo, constituído por uma solução de

surfatante CTAB, que resultou na formação de micelas gigantes altamente viscoelásticas, em intervalos de tempo menores que o processo do “splash”.

Diferenças relacionadas à constituição das estruturas formadas foram estudadas com o seguinte experimento: a gota gerada foi constituída de água apenas em um experimento, e no outro constituída de solução aquosa de PEO, sendo que a ambas as gotas foi adicionado uma quantidade fixa de corante. Da mesma composição das respectivas gotas foi constituído o filme líquido do impacto. Para o experimento feito com a solução polimérica, a coloração na coroa se distribuiu de forma mais homogênea, enquanto que para água, a coloração se concentrou na sua base, revelando maior deformação da gota (que forma a parede da coroa) para solução polimérica (no instante do impacto). Para o jato Rayleigh, a coloração foi mais intensa para água do que para solução polimérica, pois neste caso a expansão líquida é muito maior (Sabadini & Alkschbirs, 2001).

A viscosidade de cisalhamento é um importante fator que afeta o processo de impacto. A energia dissipada durante a deformação da gota (após o impacto) aumenta com o aumento da viscosidade, diminuindo o diâmetro da cavidade formada, e desta forma, tendo menos energia disponível para os processos subseqüentes, como a formação do jato Rayleigh (Mao *et al.*, 1997). Efeito análogo é obtido com a variação da velocidade de impacto (ou energia potencial da gota, que neste trabalho, foi variada com a altura de queda da gota). Além disso, diferenças na tensão superficial do líquido, bem como a profundidade do líquido alvo, podem alterar a morfologia das estruturas formadas no impacto (Vander Wal *et al.*, 2006^a; Vander Wal *et al.*, 2006^b).

Ainda durante a deformação da gota, a presença de polímeros causa um atraso na velocidade de retração da gota, como observado por Bergeron *et al.* (2000). Estes pesquisadores constataram que a adição de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de PEO

$4 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ causava um atraso no processo de retração da gota, devido a resistência adicional imposta pelas cadeias poliméricas estiradas na etapa de expansão da gota. Um esquema deste processo pode ser observado na Figura 9 (Klein, 2000).

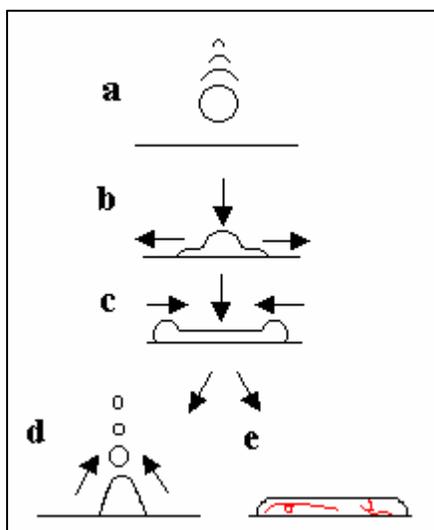


Figura 9. a,b) Esquema da trajetória da queda de uma gota caindo em uma superfície sólida hidrofóbica; c) a gota atinge diâmetro máximo e inicia a retração da superfície hidrofóbica; d) a água retrai rapidamente e é ejetada da superfície; e) adição de polímero flexível de cadeia longa retarda a retração como resultado do aumento da viscosidade elongacional (adaptado de Klein, 2000).

Pode-se concluir que as cadeias, quando estiradas (relacionada com a viscosidade elongacional), facilitam a expansão do líquido; no entanto, aumentam a resistência ao fluxo contrário.

Todo o processo do “splash” se desenvolve em apenas algumas dezenas de milissegundos, sendo da mesma ordem de grandeza em que ocorre o

estiramento da macromolécula. Nos primeiros 20 ms após o impacto, a expansão radial da coroa ocorre juntamente com a alongação da cadeia polimérica; após isto, com o desabamento da coroa e o fechamento da cavidade, a cadeia polimérica volta para sua conformação enovelada, sendo que cerca de 10 ms após este processo, a cadeia é novamente estendida com a formação do jato Rayleigh, fim do qual volta novamente para sua conformação enovelada (equilíbrio). O processo de afinamento do jato Rayleigh foi utilizado para estimar o tempo de relaxação da cadeia polimérica, obtendo-se resultados concordantes ao da literatura (Alkschbirs, 2004).

A característica elongacional das soluções poliméricas se reflete também na distribuição da energia de impacto, que pode ser avaliada através de alguns modelos energéticos propostos.

2.1.3) Aspectos Energéticos

Do ponto de vista energético, o “splash” pode ser dividido em três etapas (Figura 10): a) impacto da gota (de raio R_d e massa m) contra a superfície do líquido alvo de profundidade d ; b) surgimento da coroa (de raio R_{Cr} e altura H_{Cr}) na superfície, e da cavidade (de mesmo raio da coroa) no alvo; c) aparecimento do jato Rayleigh (de altura H_j e raio R_j).

As energias armazenadas nas estruturas da coroa e da cavidade para profundidades rasas de líquido alvo foram estimadas através de um modelo proposto por Macklin e Metaxas (1976). Estes consideraram a coroa como sendo um cilindro oco de paredes muito finas. Outros termos dissipativos como viscosidade, calor, som (Prosperetti & Oguz, 1993) e mistura dos líquidos (Sabadini & Alkschbirs, 2001) não são computados nos modelos energéticos.

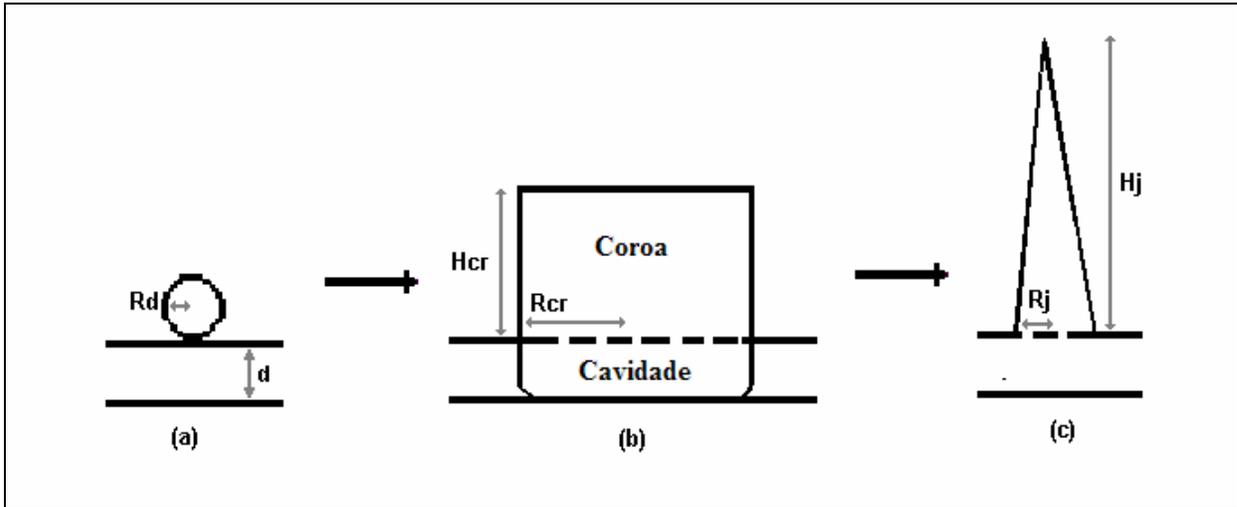


Figura 10. Etapas envolvidas na evolução do “splash”: a) impacto da gota; b) formação da cavidade e coroa; c) jato Rayleigh.

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 do atrito da gota com o ar foi desprezada. Estas constituem a energia de impacto da gota (Equação 13). A contribuição energética mgR_d se refere à energia potencial da gota ao tocar a superfície e é desprezível em relação ao termo mgh .

$$E_d = mgh + mgR_d + 4\pi R_d^2 \sigma \quad (13)$$

Após o impacto da gota, parte da energia é dissipada no líquido alvo e parte é transferida, formando as estruturas da coroa e da cavidade (Figura 10.b). A energia inicial armazenada nestas estruturas pode ser estimada pelas Equações 14 e 15, para a coroa (U_{Cr}) e a cavidade (U_{Cv}), respectivamente.

$$U_{cr} = \frac{1}{2} \pi g \rho d R_{cr}^2 H_{cr} + 4 \pi R_{cr} H_{cr} \sigma \quad (14)$$

$$U_{cv} = \frac{1}{2} \pi g \rho d^2 R_{cr}^2 + 2 \pi R_{cr} d \sigma \quad (15)$$

onde g é a aceleração da gravidade, ρ é a densidade da solução e σ é a tensão superficial da solução.

As contribuições das energias potencial e de superfície da coroa e da cavidade correspondem ao primeiro e segundo termos das Equações 14 e 15, respectivamente.

Considerando o jato Rayleigh como sendo um cone líquido (Figura 10.c), Sabadini (2002, 2004) propôs que a energia armazenada no jato (U_j), quando este atinge altura máxima, é dada respectivamente, pelas contribuições das energias potencial e de superfície do cone (Equação 16):

$$U_j = \frac{\pi}{3} \rho g R_j^2 H_j^2 + \pi R_j \left[R_j + (H_j^2 + R_j^2)^{1/2} \right] \sigma \quad (16)$$

Porém, convém mencionar que o primeiro termo da Equação 16 é uma aproximação. Como há variação da massa líquida ao longo da altura do jato, talvez o uso do centro de gravidade do cone fosse mais apropriado. No entanto, como o modelo é apenas qualitativo, o termo energético, como apresentado na equação, será utilizado.

Em estudos de impacto feitos com gotas coradas (Sabadini & Alkschbirs, 2001), após o desabamento do jato, quando o repouso foi atingido, foi observado que para água a mancha deixada no líquido alvo tinha uma área duas vezes maior do que para a solução polimérica, indicando que houve maior mistura dos líquidos da gota e do alvo para a água e, conseqüentemente, um processo mais turbulento, com maior dissipação de energia.

2.1.4) “Splash” e a Redução de Atrito Hidrodinâmico (RA)

As estruturas formadas no impacto de gotas de soluções aquosas de PEO foram utilizadas pela primeira vez para quantificar a RA por Alkschbirs (1999). Posterior a isso, outros estudos foram feitos com polieletrólitos e PAM (Bizotto, 2004), além de sistemas de diferentes flexibilidades, como PEO ligado ao corante vermelho do Congo (Sabadini et al., 2004), e também a influência de variáveis como temperatura e rugosidade da placa de impacto (Alkschbirs, 2004).

A Equação 17 permite quantificar a redução de atrito hidrodinâmico (RA), desenvolvida no processo do “splash”, em função da altura do jato Rayleigh:

$$\%RA = \left(1 - \frac{H_s}{H_p}\right) \times 100 \quad (17)$$

onde H_s é a altura do jato para o solvente puro e H_p é a altura do jato para solução polimérica.

Tal equação foi desenvolvida de forma análoga às obtidas de experimentos feitos em tubos capilares, apesar do regime de escoamento

desenvolvido em ambos ser diferente: no “splash” o escoamento é principalmente uniaxial durante a formação do jato Rayleigh, além de não se ter efeitos de parede.

Em particular, os estudos foram concentrados na altura atingida pelo jato Rayleigh e na morfologia do “splash”. Os efeitos de RA podem ser estudados a partir da altura do jato.

2.2) Procedimento Experimental

2.2.1) Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento desta Tese foram:

- Água deionizada, H₂O (mQ) e solução de NaOH (Vetec) pH = 10.
- Polímeros sintéticos: poli(óxido de etileno), PEO, (Aldrich) de massas moleculares médias (Mw) 0,9, 2, 4, 5 e 8x10⁶ g mol⁻¹; poliacrilamida, PAM, (BDH) 5x10⁶ g mol⁻¹, utilizados como recebidos. Não se tem informações dos fabricantes sobre o grau de polidispersidade das amostras poliméricas.
- Partículas: dispersões aquosas de sílica coloidal (SiO₂) (Klebosol-Clariant) de diâmetros 12, (32% m/m), 25 (26% m/m) e 50 (22% m/m) nm, e laponita do tipo RD (Laporte Inc., UK) na forma de pó, utilizadas como recebidas.
- Indicador de pH universal (Merck).

2.2.1.A) Partículas Rígidas: Sílica e Laponita

Dispersões coloidais de sílica (SiO₂), como as utilizadas neste trabalho, contêm partículas de forma esférica com tamanhos da ordem de nanômetros, que podem variar de 9 a 50 nm, e com aspecto levemente opaco ou leitoso, dependendo do tamanho e concentração das partículas. Essas dispersões são

estabilizadas através da adição de base ($\text{pH} \approx 10$) que geram cargas negativas na superfície das partículas, repelindo umas às outras devido à repulsão da dupla camada elétrica. A área superficial específica das partículas é inversamente proporcional ao seu tamanho: para 12 nm a área superficial é de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para 25 nm é de $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e para 50 é de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Devido às suas propriedades específicas, as dispersões de sílica são utilizadas na indústria têxtil, de papel, tintas e plásticos (Catálogo Clariant).

A laponita é uma argila sintética de forma discóide com espessura de 1 nm, diâmetro da ordem de 30 nm (verificadas por medidas de espalhamento de raios-X) (Bonn *et al.*, 1999) e uma densidade de carga superficial negativa de $0,014 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$, que estabiliza as dispersões em água (Nicolai & Cocard, 2000). Existem vários tipos de laponita, dependendo de sua composição química e propriedades, como área superficial. A laponita utilizada nesta Tese é do tipo RD, cuja composição química é de 66,2% SiO_2 , 30,2% MgO , 2,9% Na_2O e 0,7% LiO_2 , que corresponde à fórmula geral $\text{Si}_8\text{Mg}_{5,45}\text{Li}_{0,4}\text{H}_4\text{O}_{24}\text{Na}_{0,7}$ (Mourchid *et al.*, 1995). A área superficial desta laponita é de $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Product Bulletin/Laponite®, 2008).

2.2.2) Métodos

2.2.2.A) Preparação das Soluções Utilizadas

As soluções poliméricas foram preparadas por gravimetria, de acordo com uma adaptação do procedimento sugerido por Little e Wiegard (1970): a massa de polímero em pó foi pesada em balança analítica e espalhada cuidadosamente sobre a água deionizada contida num béquer, e deixada em repouso por um dia para que o polímero pudesse intumescer; após este período, esta solução foi homogeneizada, diluída nas concentrações desejadas

e colocadas num banho termostatzado a 25°C por aproximadamente 48 horas antes da realização dos experimentos.

As partículas de sílica coloidal, contendo os polímeros adsorvidos, foram preparadas pela mistura direta da dispersão das partículas com a solução dos polímeros, nas concentrações desejadas. Essas soluções foram preparadas em solução de NaOH (pH 10) para evitar a agregação das partículas. As misturas foram preparadas 48 horas antes dos experimentos.

2.2.2.B) Aparato Experimental

O aparato experimental, que permitiu gerar e capturar as estruturas do “splash”, está representado na Figura 11.

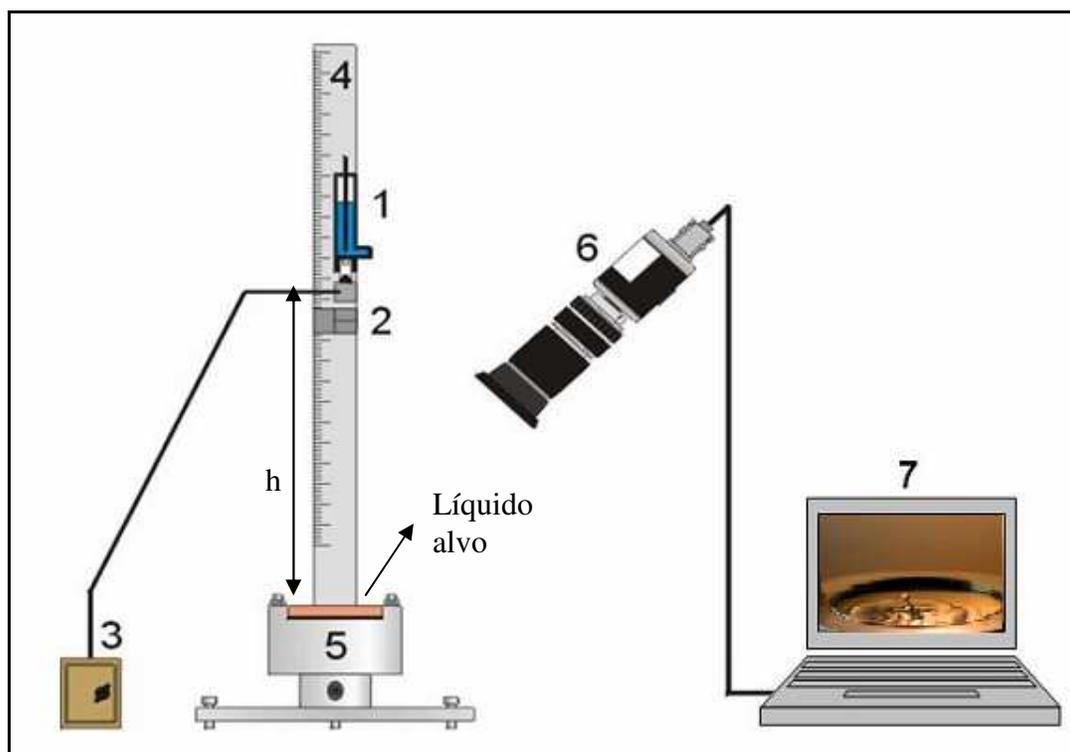


Figura 11. Esquema do aparato experimental para geração e captura das estruturas do “splash”.

Uma base magnética (Mitutoyo) é presa à régua (4) e comporta o conjunto que irá produzir as gotas de massas constantes (25 ± 1 mg): 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 de um circuito eletrônico (3), e um tubo de vidro percorrido por tubos de Teflon de diâmetro 0,5 mm, por onde as soluções passam.

A altura de queda (h) das gotas pode ser alterada, mudando-se a posição da base magnética na régua. Isto foi feito para avaliar a variação da energia de impacto no “splash” para soluções de PAM; para todos os outros experimentos, esta altura foi mantida constante em $183,0 \pm 0,5$ cm.

Sobre a placa de ferro está a câmara de impacto (5), que consiste de um compartimento de alumínio termostatizado em $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Dentro deste são colocadas uma placa de aço inox, contendo a solução em estudo (indicada na Figura 11 como líquido alvo), e uma chapa de aço inoxidável (imersa na solução). Nos estudos desenvolvidos, a profundidade do líquido alvo (distância da superfície do líquido até a chapa de aço) foi ajustada (com auxílio de um paquímetro de profundidade digital Mitutoyo) em cada experimento para 3,00 ou $1,00 \pm 0,01$ mm. Para cada experimento, tanto a gota quanto o líquido alvo foram constituídos do mesmo líquido: gota de água impactando num líquido alvo constituído apenas de água e gota de solução polimérica impactando apenas no líquido alvo constituído de solução polimérica.

Para se obter a iluminação apropriada, duas lâmpadas de halogênio de 300 W (não representadas na Figura 11) foram colocadas em direção à câmara de impacto.

As seqüências de imagens do “splash” foram capturadas com a câmera rápida Photron (1024 PCI) com uma lente Navitar 50 mm acoplada (6). O módulo “shutter speed” desta câmera foi ajustado em 1/10000 segundo e velocidade de gravação de 1000 quadros por segundo. Este ajuste permite obter muitos quadros de imagens, podendo-se analisar praticamente toda a evolução do impacto e das estruturas formadas, que ocorre em cerca de 200 ms. As imagens capturadas foram armazenadas na memória externa da câmera e, logo após cada impacto, foram transferidas e gravadas no “notebook” (7). As imagens apresentadas nesta Tese são as mais representativas de uma seqüência de impactos, assim como na questão da reprodutibilidade.

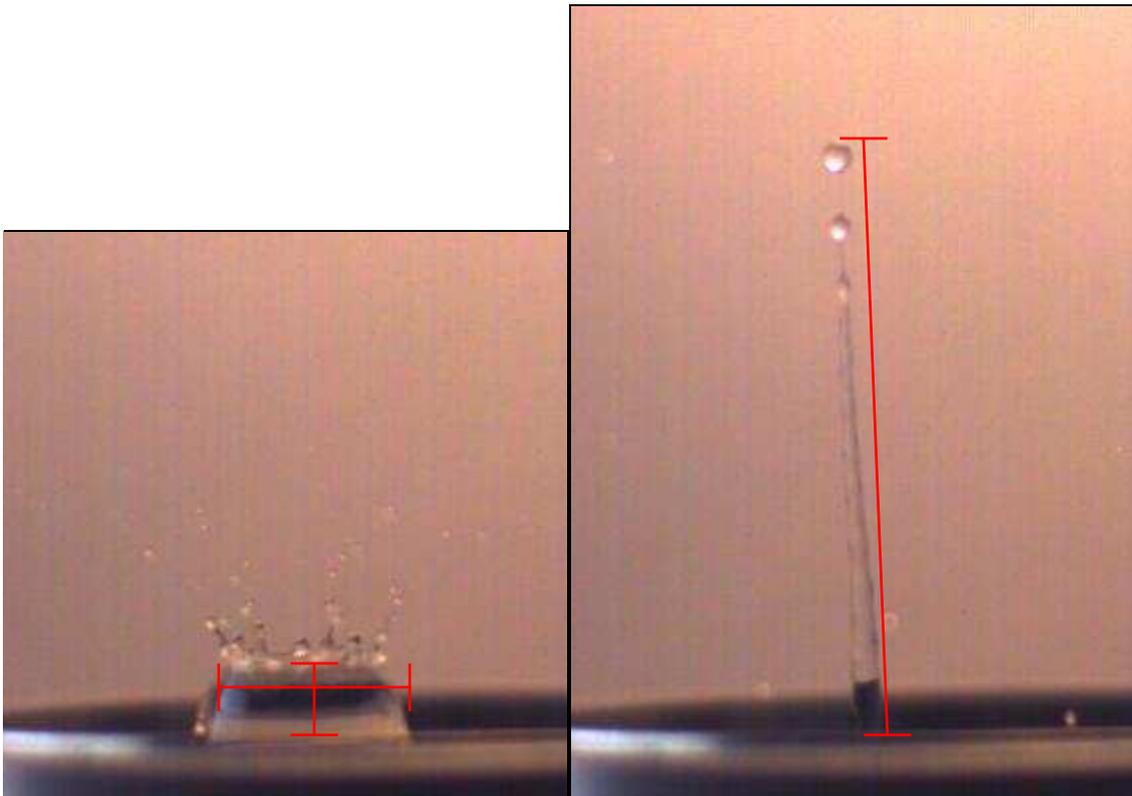


Figura 12. Padrão de medida do diâmetro e altura da coroa (à esquerda) e medida da altura do jato Rayleigh (à direita).

As dimensões das estruturas morfológicas foram obtidas através do programa Image Pro Plus 3,0, como pode ser observada na Figura 12.

Em particular, os estudos foram concentrados na altura atingida pelo jato Rayleigh e na morfologia do “splash”, considerando-se também a evolução temporal envolvida.

2.2.2.C) Reprodutibilidade das Gotas

Inicialmente, foi necessário verificar a reprodutibilidade das gotas desprendidas, já que o seu tamanho influencia a formação do “splash” devido à transferência de energia potencial e cinética ocorrida no impacto (Rodrigues & Mesler, 1985). No circuito utilizado, o tempo de abertura da válvula pode ser modificado através de um potenciostato (100 k Ω , 10 voltas), que regula o temporizador da resistência variável, permitindo que a válvula permaneça por mais ou menos tempo aberta e, conseqüentemente, alterando o tamanho da gota.

Para cada posição do potenciostato (1 a 10 voltas, de 1 em 1), a massa média de uma gota de água foi estimada de uma triplicata, sendo que cada medida foi feita com cerca de 50 gotas, que foram liberadas da válvula solenóide e coletadas em béqueres, sendo isto feito sobre a bancada, para evitar perda de massa durante o impacto. Os resultados podem ser observados na Figura 13.

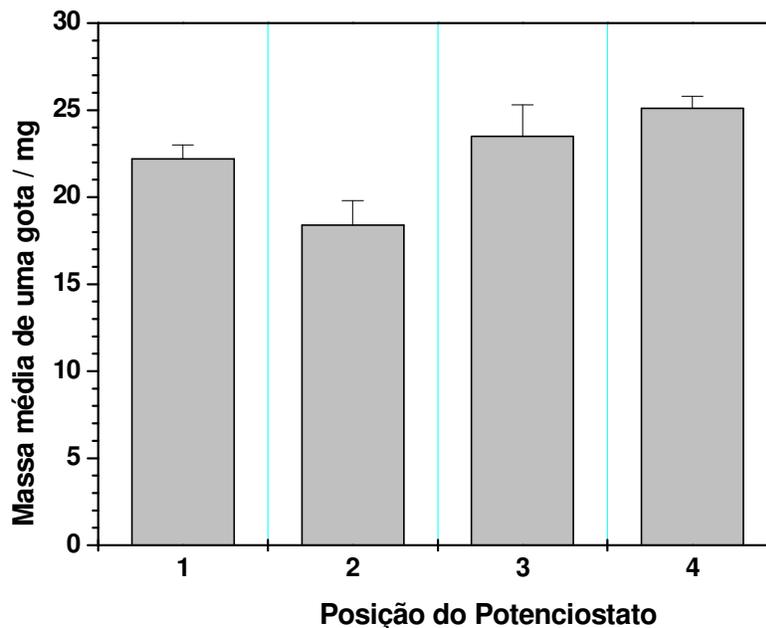


Figura 13. Massa média de uma gota de água obtida para cada posição do potenciostato.

Apesar das gotas formadas com o tempo de abertura pequeno da válvula (posição 1 do potenciostato) terem praticamente a mesma massa média do que as gotas formadas com tempo maiores (posições 3 e 4), considerando-se o erro experimental, este tempo de abertura não foi escolhido, pois as gotas não eram formadas integralmente.

Os estudos feitos em tempos mais longos de abertura da válvula (posição do potenciostato de 5 a 10) não foram considerados, pois a cada acionamento da válvula eram desprendidas mais de uma gota. Em tempos intermediários, correspondentes as posições 3 e 4, era liberada uma gota formada por completo, sendo que a massa média estimada nestas duas situações foram praticamente constantes. Para os estudos do “splash”, o tempo

de abertura da válvula foi mantido na posição 4 do potenciostato, correspondendo a uma massa de gota média de 25 ± 1 mg.

Como as densidades e a tensão superficial das soluções poliméricas e dispersões são praticamente constantes e iguais às da água, e o volume das gotas também, visto que são produzidos pelo mesmo tubo capilar, pode-se assumir que a massa média de uma gota de solução polimérica é praticamente igual a da água.

2.2.3) Medidas de Algumas Propriedades Físico-Químicas

Os seguintes instrumentos foram utilizados para medidas de algumas propriedades físico-químicas:

- densidade: densímetro Density Meter DMA 58, para cálculos de viscosidade e verificar possíveis diferenças na massa das gotas;
- viscosidade de cisalhamento: viscosímetro de Ostwald 50, para comparar a expansão das cadeias poliméricas e discutir possíveis resultados em termos da dissipação viscosa;
- tensão superficial: tensiômetro Sigma 701 System Unit (método da placa de Wilhelmy), para verificar possíveis efeitos de elasticidade superficial conferida por macromoléculas que eventualmente possam estar adsorvidas na interface.

Todas as propriedades foram medidas a temperatura de $25,0 \pm 0,5$ °C.

2.3) Resultados e Discussões

2.3.1) Aspectos Morfológicos e Temporais

A beleza do “splash” está nos detalhes das estruturas formadas, que revelam propriedades interessantes dos líquidos componentes, em seus aspectos morfológicos e na evolução temporal, em apenas poucas dezenas de milissegundos.

Algumas imagens representativas para o “splash” em água e em solução de PEO estão apresentadas na Figura 14. Para este experimento, a altura de queda da gota foi de 183,0 cm e a profundidade do líquido alvo de 3,00 mm.

Comparando-se quadro a quadro as imagens para água e solução de PEO, pode-se observar que a duração temporal do “splash” para água é visivelmente mais curta em relação à solução polimérica. Esta diferença ocorre no desabamento da coroa e, principalmente, na evolução do jato Rayleigh. Isto pode ser atribuído à elasticidade da solução polimérica.

Nos primeiros instantes após o impacto, durante a abertura da cavidade e formação da coroa, o elevado cisalhamento causa o estiramento da cadeia polimérica. No estágio posterior, que é caracterizado pelo colapso destas estruturas, a cadeia polimérica então estendida, causaria uma resistência adicional (devido à elevada viscosidade elongacional) ao processo de desabamento, gerando o atraso temporal. Para melhor clareza desta observação, na Figura 15 estão dois quadros obtidos num mesmo instante para água e solução polimérica.

Ainda acerca da Figura 14.a, pode-se observar no último quadro referente ao desabamento do jato Rayleigh que, as frentes de onda formadas e que se dissipam radialmente no líquido alvo, não encontram a parede lateral da câmara de impacto, sendo que isto não contribui para a formação de ondas de interferência que possam atrapalhar a evolução do “splash”.

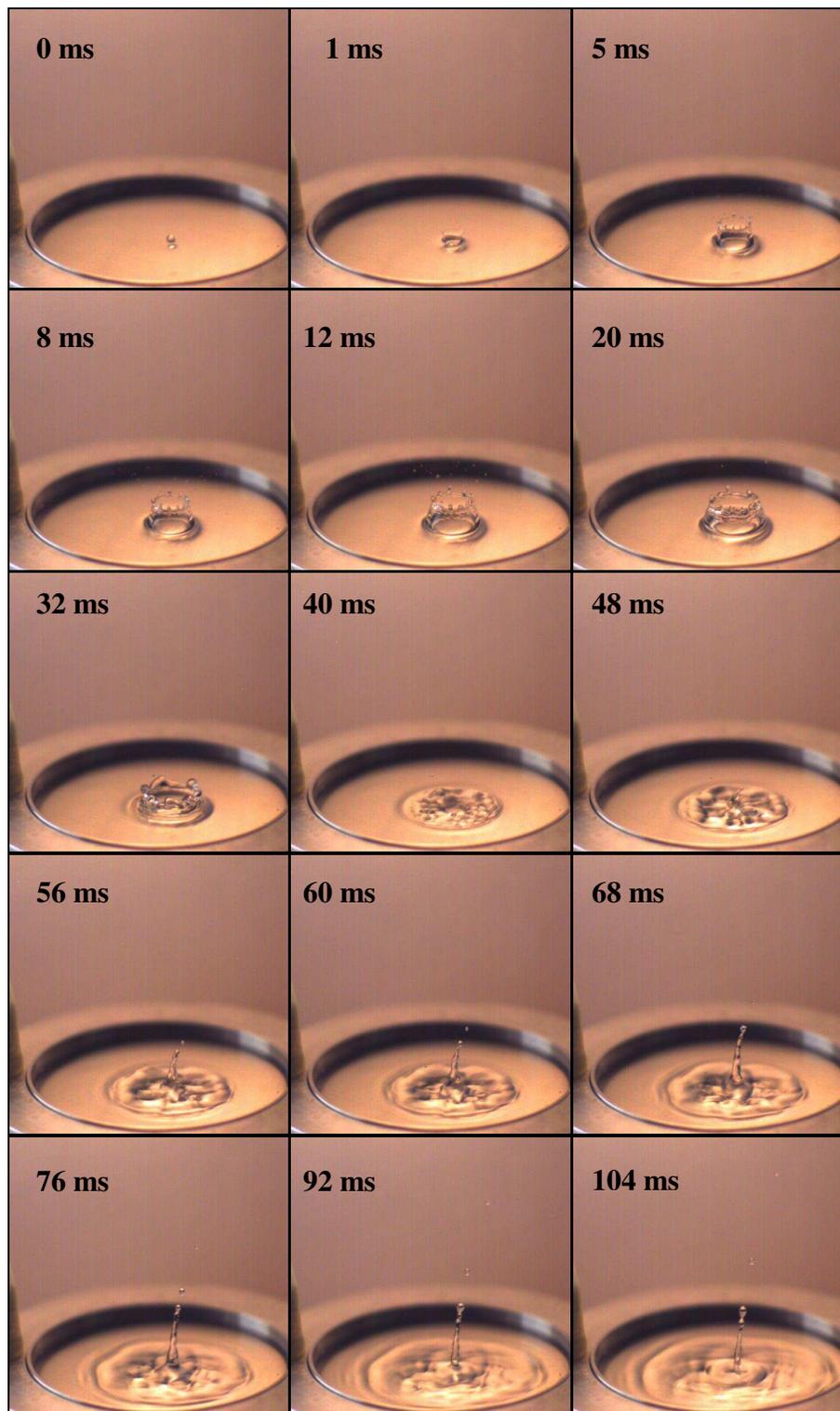


Figura 14. a) Dinâmica do impacto de uma gota em água. O tempo está indicado em cada quadro. Condições experimentais: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 0,3\text{ cm}$ e $h = 183,0\text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

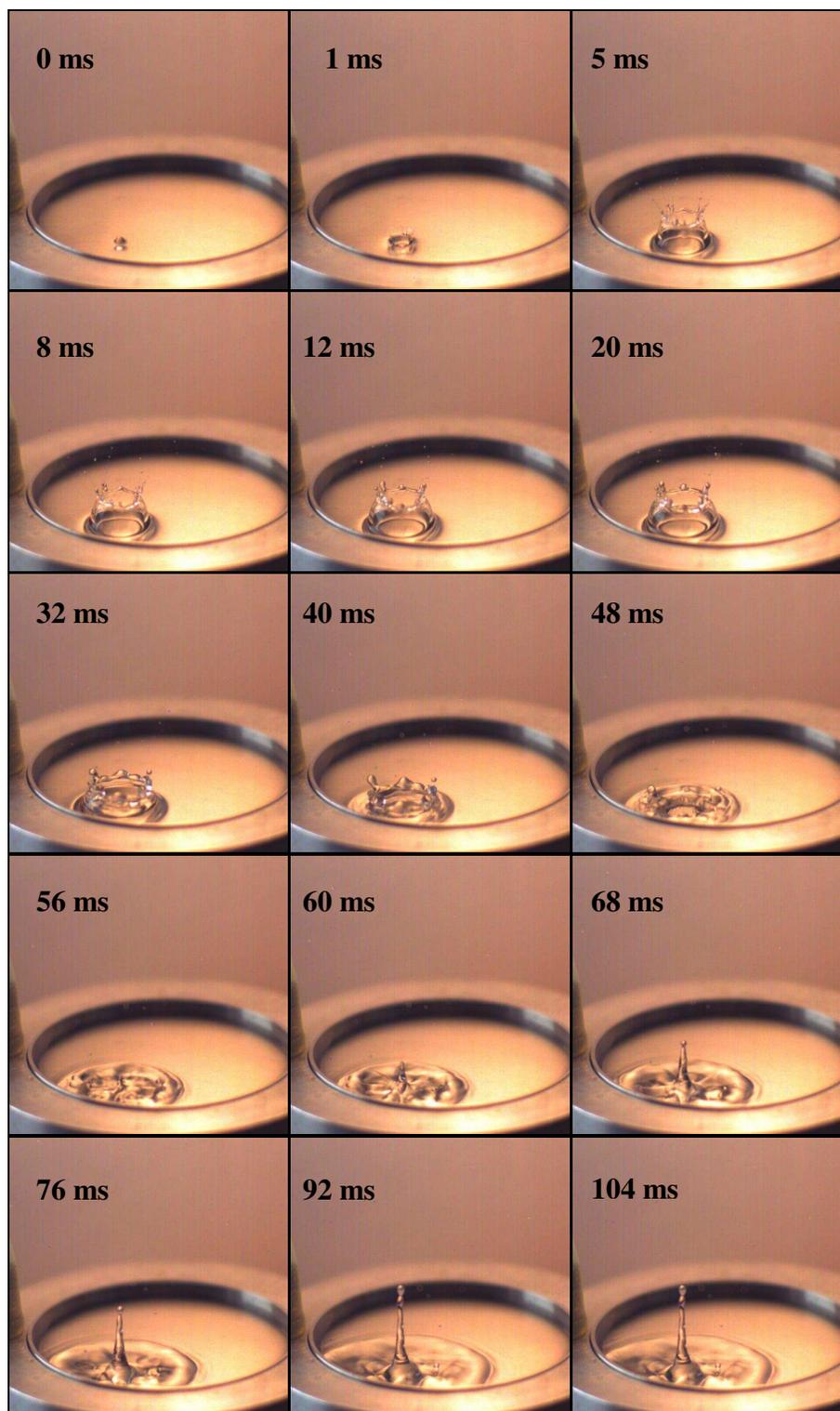


Figura 14. b) Dinâmica do impacto de uma gota em solução aquosa de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 ppm. O tempo está indicado em cada quadro. Condições

experimentais: $T = 25\text{ °C}$, $d = 0,3\text{ cm}$ e $h = 183,0\text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.



Figura 15. Comparação entre as estruturas de impacto produzidas em água (esquerda) e na solução de PEO (direita), 40 ms após o impacto da gota.

Enquanto que para água a coroa praticamente se extinguiu, para a solução de PEO ela ainda está desabando. Em relação à dimensão máxima atingida, não se observa diferença significativa entre as alturas das coroas e diâmetros das cavidades para a água e solução de PEO. Entretanto, grande diferença é observada na altura atingida pelo jato Rayleigh. A evolução temporal das três estruturas morfológicas para a água e solução de PEO está apresentada na Figura 16.

Em relação à evolução da altura e diâmetro da coroa, pode-se observar que as dimensões máximas atingidas para ambas são praticamente as mesmas para água e para a solução polimérica, sugerindo que o estágio inicial da expansão da gota é exclusivamente controlado pelas forças inerciais e é independente da natureza do líquido da gota (Mourougou-Candoni *et al.*, 1999). No entanto, nota-se um pequeno atraso no desaparecimento da coroa

para a solução de PEO em relação à água, como já observado anteriormente nas imagens.

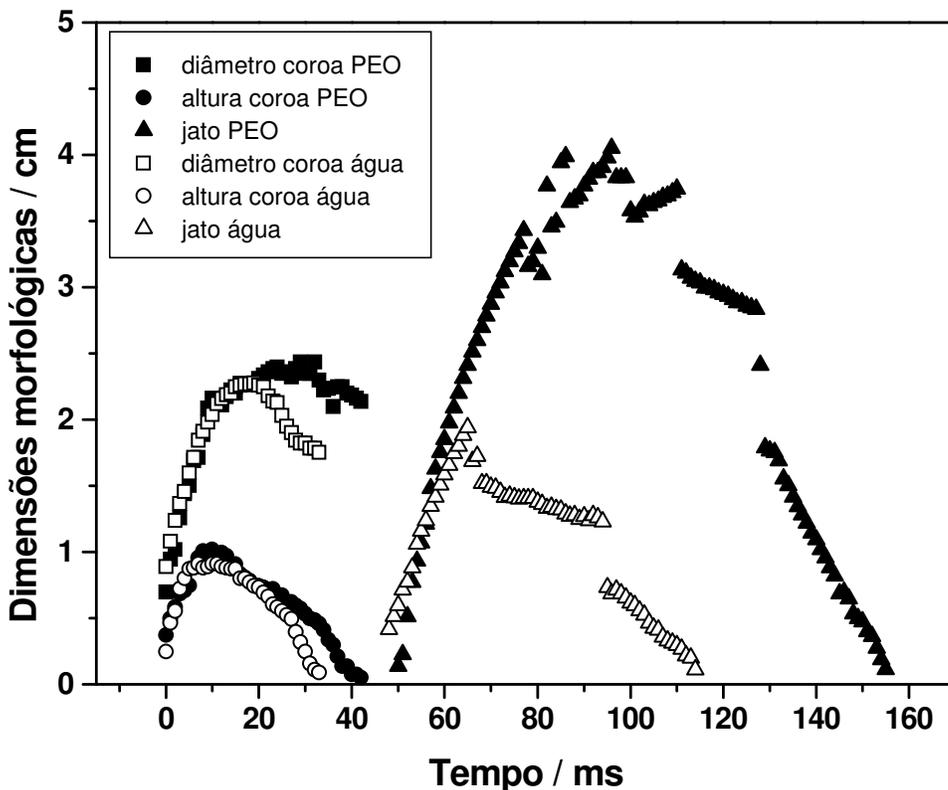


Figura 16. Dimensões morfológicas em função do tempo para “splash” da água e solução de PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 20 ppm. Condições experimentais: T = 25 °C, d = 0,3 cm e h = 183,0 cm. Este é um resultado de um único ensaio.

Após os primeiros instantes do impacto, a coroa tem seu diâmetro aumentado significativamente, sendo que sua altura máxima não ocorre no mesmo tempo que a altura da coroa atinge o máximo. Isto se deve ao próprio processo de escoamento do líquido nesta etapa do processo.

Pode-se observar também na Figura 16 a elevada elasticidade da solução de PEO ao se comparar a evolução do jato Rayleigh. Nos instantes iniciais, a taxa de formação do jato é praticamente a mesma para água e

solução de PEO. No entanto, o desabamento do jato para água se dá após cerca de 65 ms, enquanto que para solução polimérica o jato permanece se desenvolvendo até cerca de 90 ms, fim do qual inicia seu desabamento. Se uma linha vertical imaginária for traçada na Figura 16 no tempo de 90 ms, observa-se certa simetria na curva da solução polimérica, que não é observada na curva da água, ou seja, a taxa de formação do jato é praticamente a mesma da contração. Isto indica o comportamento elástico da solução polimérica, atribuído à alta viscosidade elongacional de soluções de PEO de elevada massa molecular (Cheny & Walters, 1999).

A grande altura atingida pelo jato Rayleigh para a solução de PEO, deve-se ao fato de que o fluxo desenvolvido no jato é praticamente uniaxial, ou seja, pelo fato do jato estar se desenvolvendo na vertical. A dinâmica do “splash” e os tempos de relaxação da cadeia polimérica podem ser correlacionados através do modelo de Rouse-Zimm. O tempo de relaxação macromolecular, estimado pela Equação 10, para PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ é de cerca de 1 ms, sendo que a taxa de cisalhamento estimada no impacto da gota, considerando a formação da cavidade, é de aproximadamente 7000 s^{-1} (Sabadini & Alkschbirs, 2004), que é um valor que se sobrepõe ao valor necessário para alongação das cadeias de PEO ($\approx 3000 \text{ s}^{-1}$) (Bergeron *et al.*, 2000). Assim, é bem possível que durante a formação da coroa e da cavidade (em torno de 10 ms), as cadeias de PEO se estiram, e oferecem resistência ao processo de fechamento da cavidade. Nos cerca de 30 ms envolvidos no colapso total da coroa e da cavidade, é provável que as cadeias sejam contraídas, e posteriormente estiradas na formação do jato Rayleigh. Finalmente, as cadeias serão contraídas durante o desabamento do jato. Todo o processo se desenvolve com menor turbulência, devido a ação do PEO em diminuir a produção de vórtices.

A descontinuidade dos pontos no intervalo entre 80 e 110 ms se deve às forças capilares, que intensificam a nucleação e favorecem a formação e o desprendimento de gotas, enquanto ainda o jato está se desenvolvendo. Este efeito de nucleação, que ocorre quando as forças capilares se sobrepõem às forças inerciais, criando ondas capilares ao longo do centro do jato (Rayleigh, 1879), podem ser observadas na Figura 17.

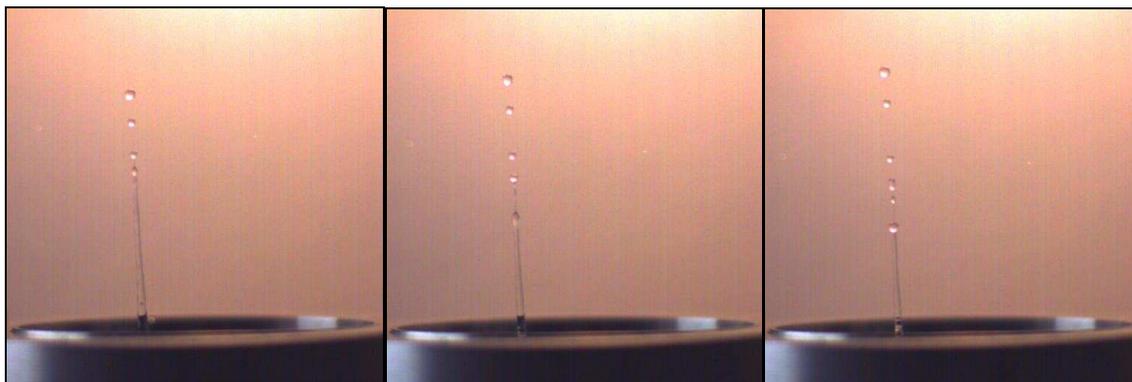


Figura 17. Nucleação de gotas no jato Rayleigh formado em solução de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 ppm. O intervalo de tempo entre os quadros é de 8 ms.

Na Figura 18 pode-se observar imagens comparativas da coroa, num mesmo instante, para água e solução de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 ppm e profundidade do líquido alvo de 3,00 mm. Nesta, pode-se observar os efeitos elongacionais da solução polimérica nos jatos secundários que se formam no topo da coroa, que são menos fragmentados em relação ao da água. Estes jatos secundários são resultantes de regiões de maior velocidade do líquido na parede da coroa, que convergem para um mesmo ponto.

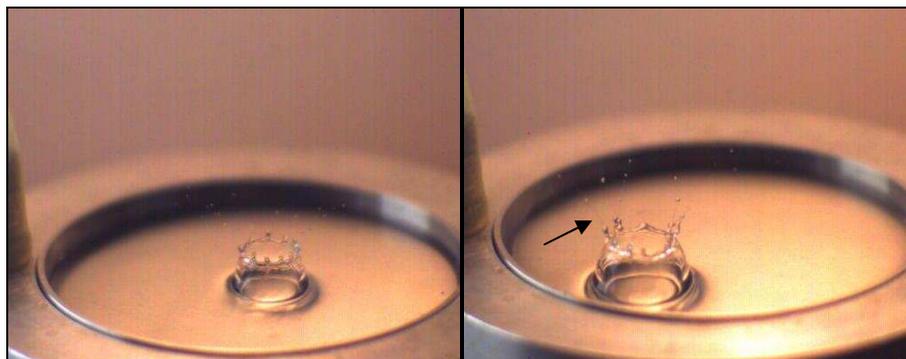


Figura 18. Fotos comparativas da coroa produzida em água (esquerda) e em solução de PEO (direita) 8 ms após o impacto da gota, mostrando evidências de efeitos elongacionais.

Entretanto, na estrutura da coroa, a característica elongacional é mais evidenciada quando o impacto da gota é feito contra a superfície líquida mais rasa ($1,00 \pm 0,01$ mm), onde as taxas de cisalhamento são mais elevadas. Imagens comparativas da evolução temporal da coroa podem ser observadas para água e soluções de PEO e PAM 5×10^6 g mol⁻¹ (Figuras 19.a, b, c, d e e).

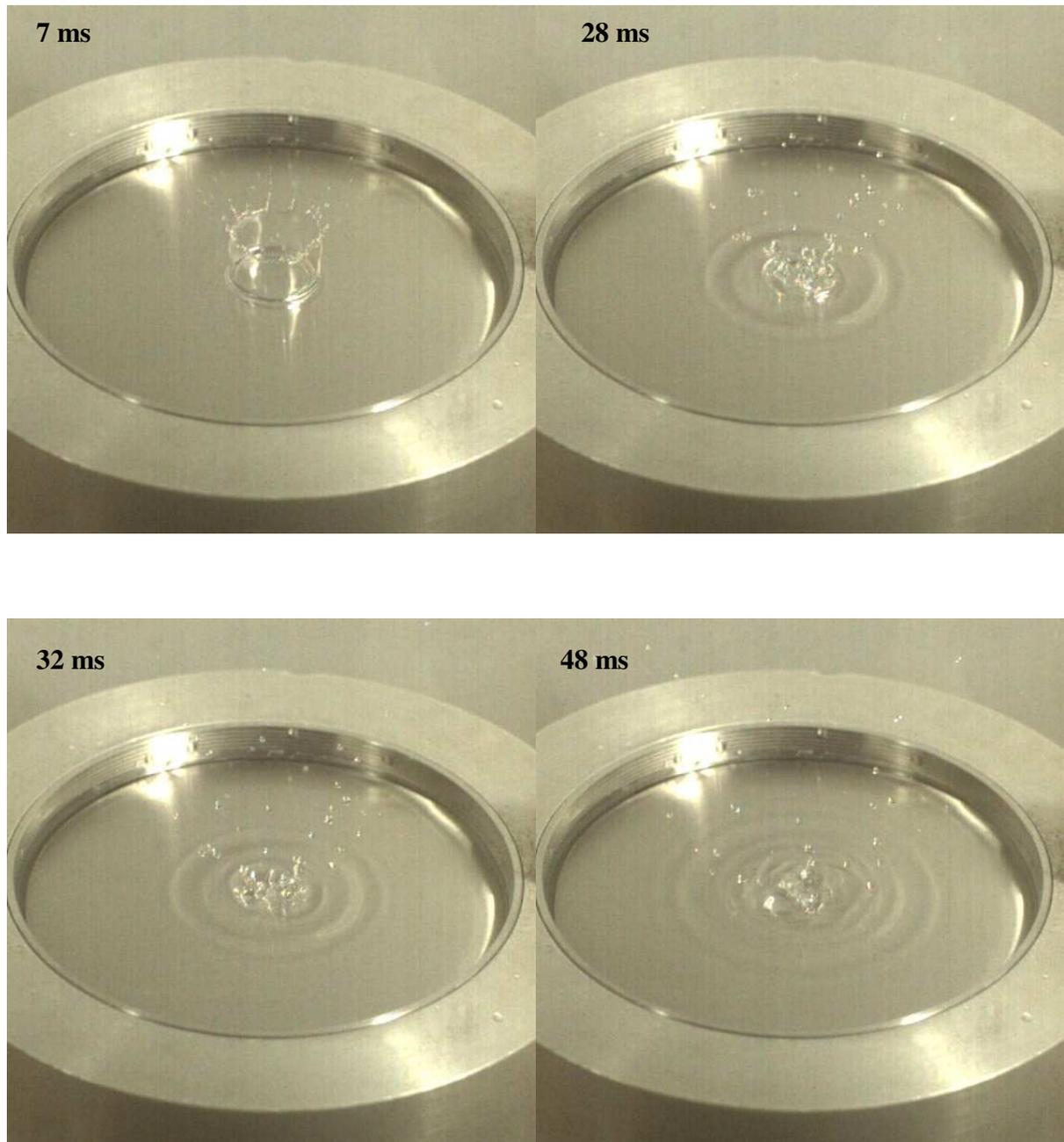


Figura 19. a) Evolução temporal da coroa para água. Condições experimentais: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 0,1\text{ cm}$ e $h = 183,0\text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

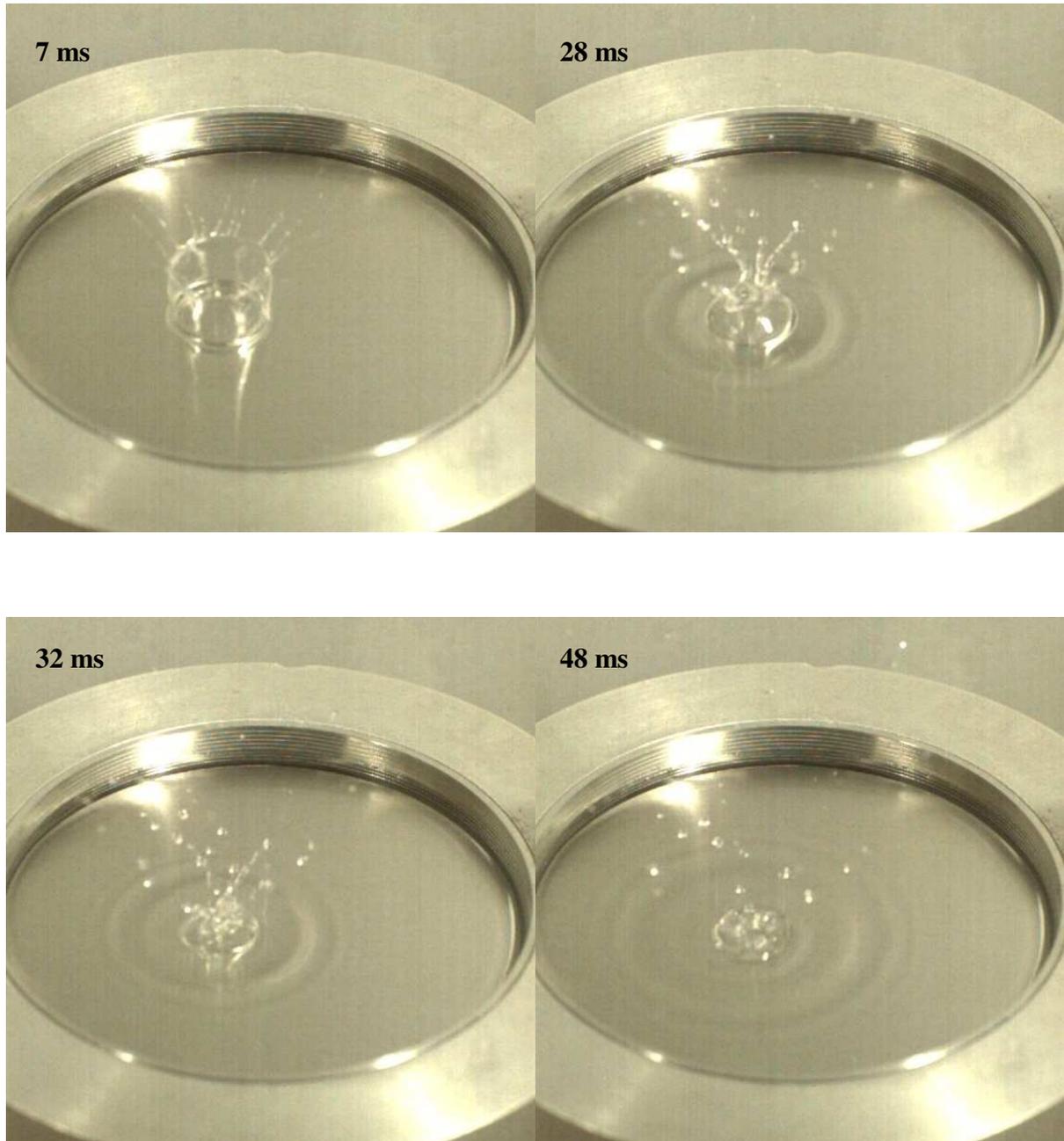


Figura 19. b) Evolução temporal da coroa para solução de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,1 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

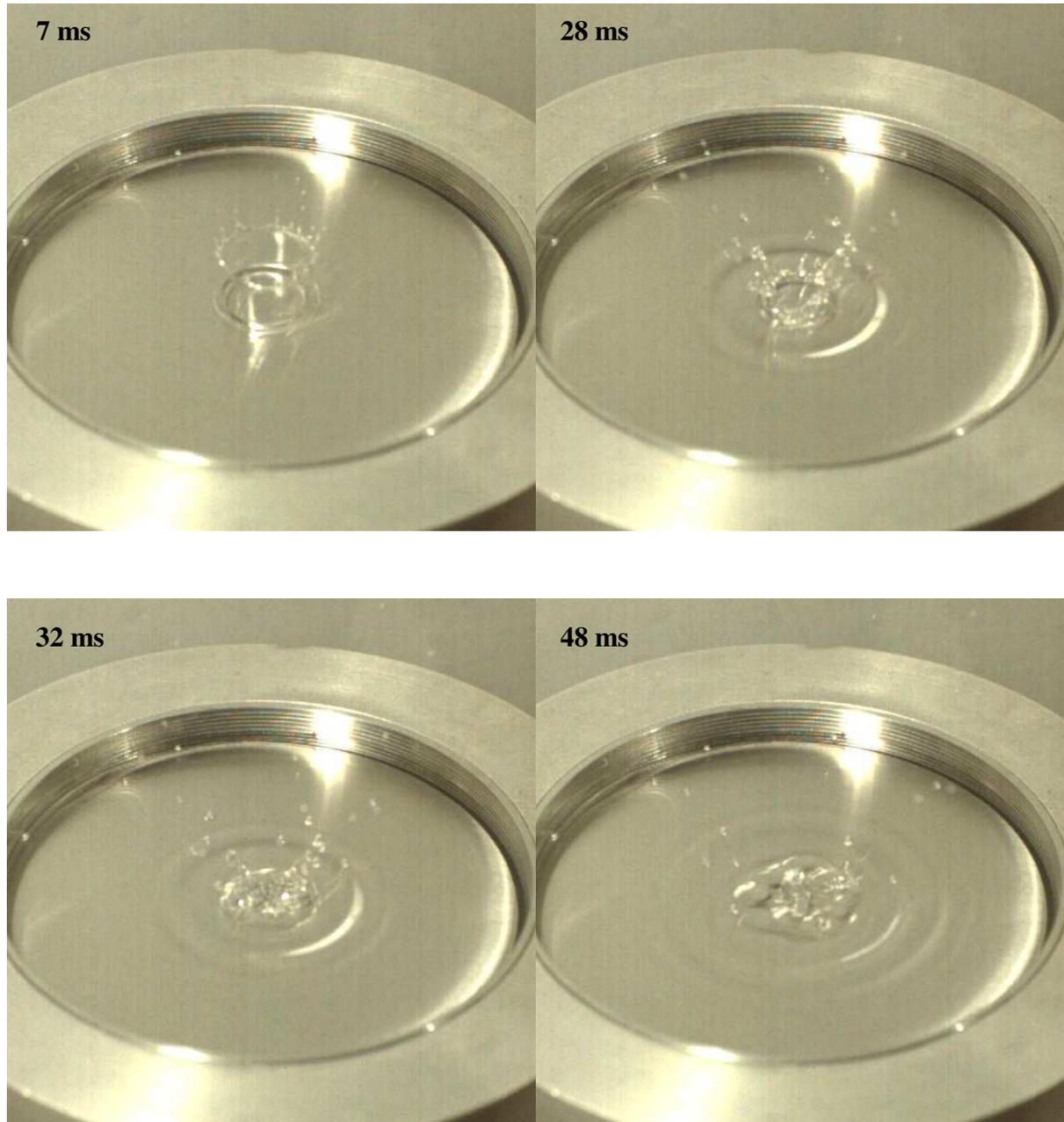


Figura 19. c) Evolução temporal da coroa para solução de PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 2 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,1 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

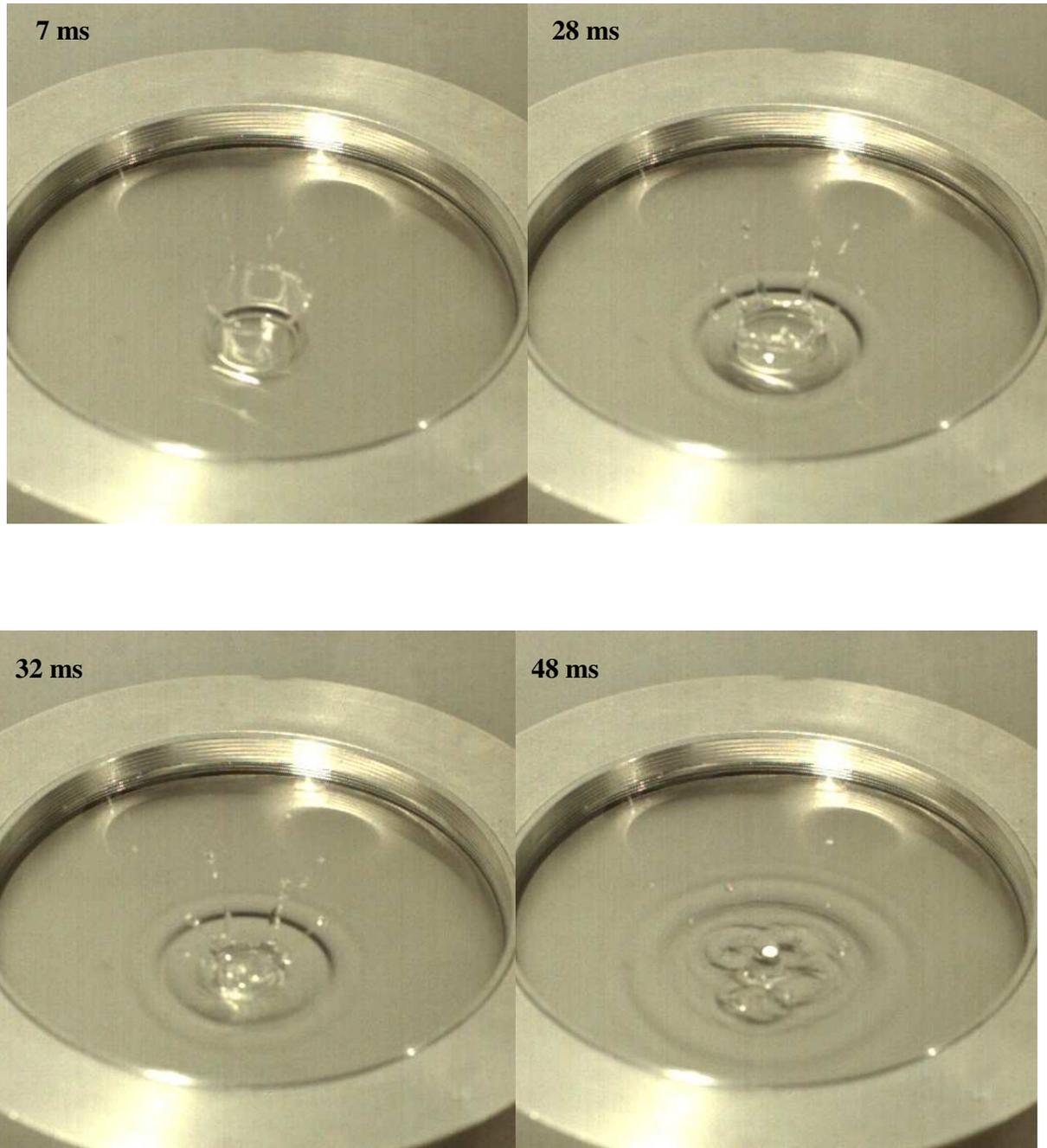


Figura 19. d) Evolução temporal da coroa para solução de PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,1 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

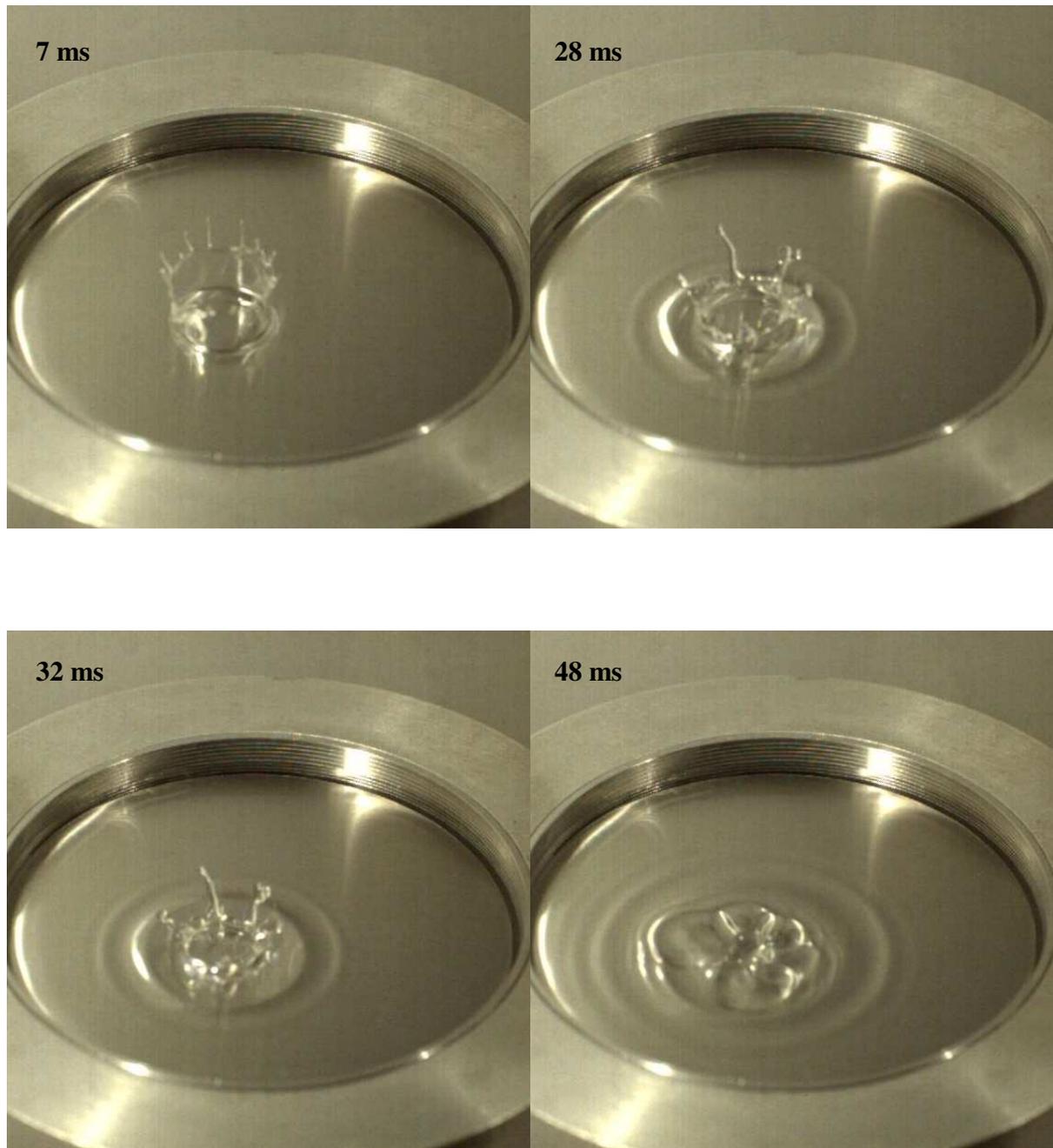


Figura 19. e) Evolução temporal da coroa para solução de PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 40 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,1 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

Comparando-se a estrutura da coroa da água com as das soluções poliméricas, observa-se que, os jatos formados no topo destas, são menos fragmentados e bem mais estendidos. O efeito da fragmentação se torna mais evidente com aumento da concentração das soluções de PAM: em 40 ppm, a coroa não apresenta nenhuma fragmentação; porém os jatos do topo não são tão estendidos devido à alta viscosidade (de cisalhamento) da solução. Na coroa, onde ocorre um escoamento bidimensional, também são formados vórtices, já que turbulência é gerada no impacto, principalmente quando a profundidade é menor, em que a contribuição do filme líquido, que amortece o impacto, é diminuída. Desta forma, os efeitos de RA aparecem nos jatos secundários formados no topo da coroa.

Nos estudos feitos na profundidade de 1,00 mm, não ocorre a formação do jato Rayleigh, porque no desabamento da coroa, não há filme líquido suficiente para originar a coluna líquida.

Outro aspecto bastante interessante, que pode ser observado nas Figuras 19, é a forma como ocorre o desabamento da coroa. Para a água, o desabamento é totalmente caótico, com intensa fragmentação. Já para a solução de PEO, a coroa se fecha formando uma bolha, o que não ocorre no caso das soluções de PAM, em que as paredes da coroa parecem desabar verticalmente, originando uma estrutura final semelhante a “pétalas de rosa”. Além do filme fino de líquido, a menor tensão superficial da solução de PEO (63 mN m^{-1}) em relação a solução de PAM (73 mN m^{-1}), pode contribuir para este padrão de desabamento da coroa.

Quando a profundidade do líquido alvo é de 3,00 mm, o processo de desabamento da coroa da solução de PEO é mais uniforme (Figura 20), se aproximando ao observado para a PAM (Figura 21), em que as paredes caem

verticalmente. Porém, as imagens dos últimos quadros referentes ao tempo de 48 ms, sugerem que no caso da PAM, o processo de desabamento da coroa está num estágio mais avançado do que para o PEO. Além disso, os jatos secundários que se formam no topo da coroa são mais estendidos, e maior fragmentação é observada quando a profundidade é menor. Isto ocorre porque o processo é mais turbulento, caótico do que na profundidade maior, em que o filme líquido amortece o impacto.

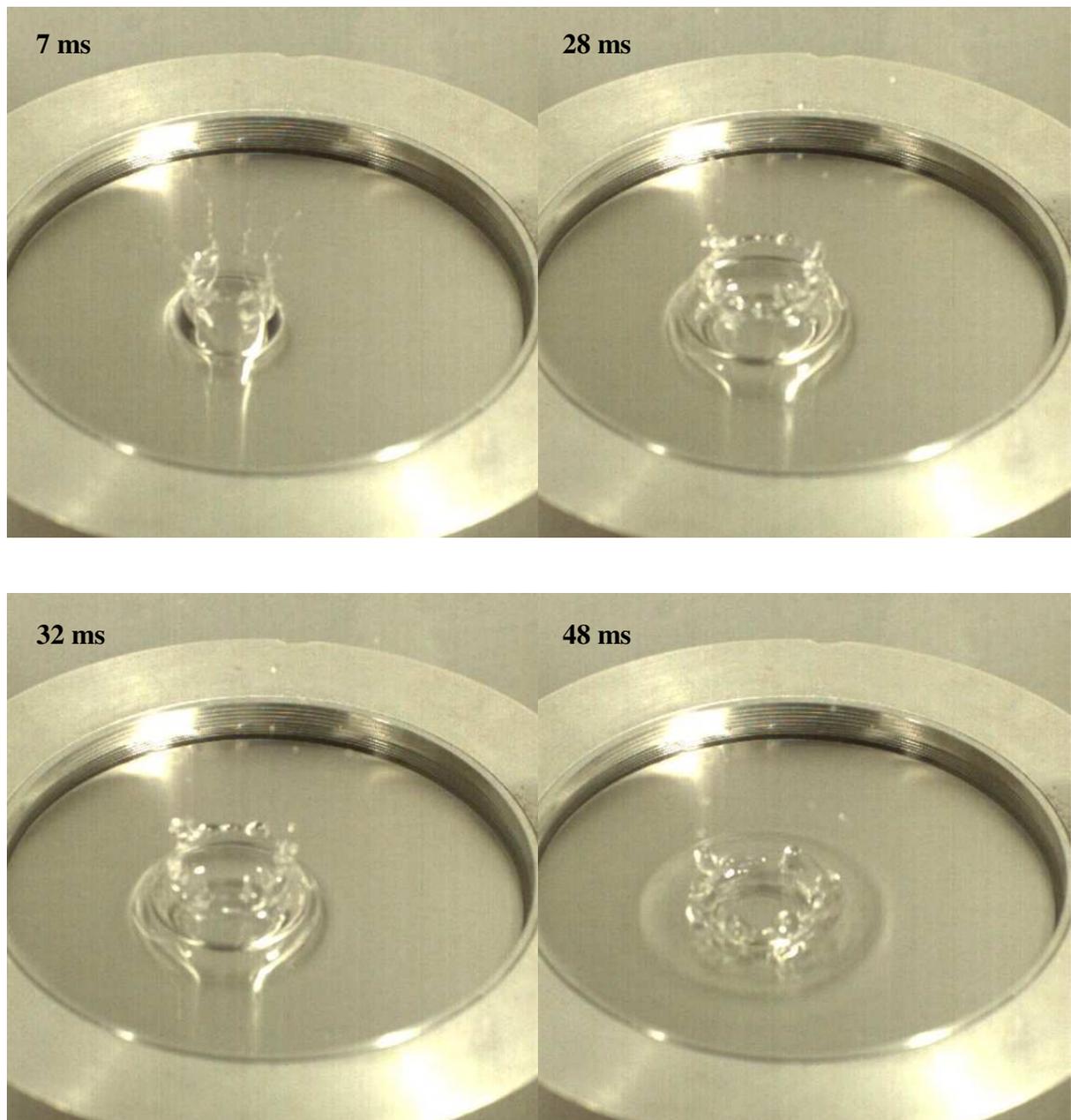


Figura 20. Evolução temporal da coroa para solução de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

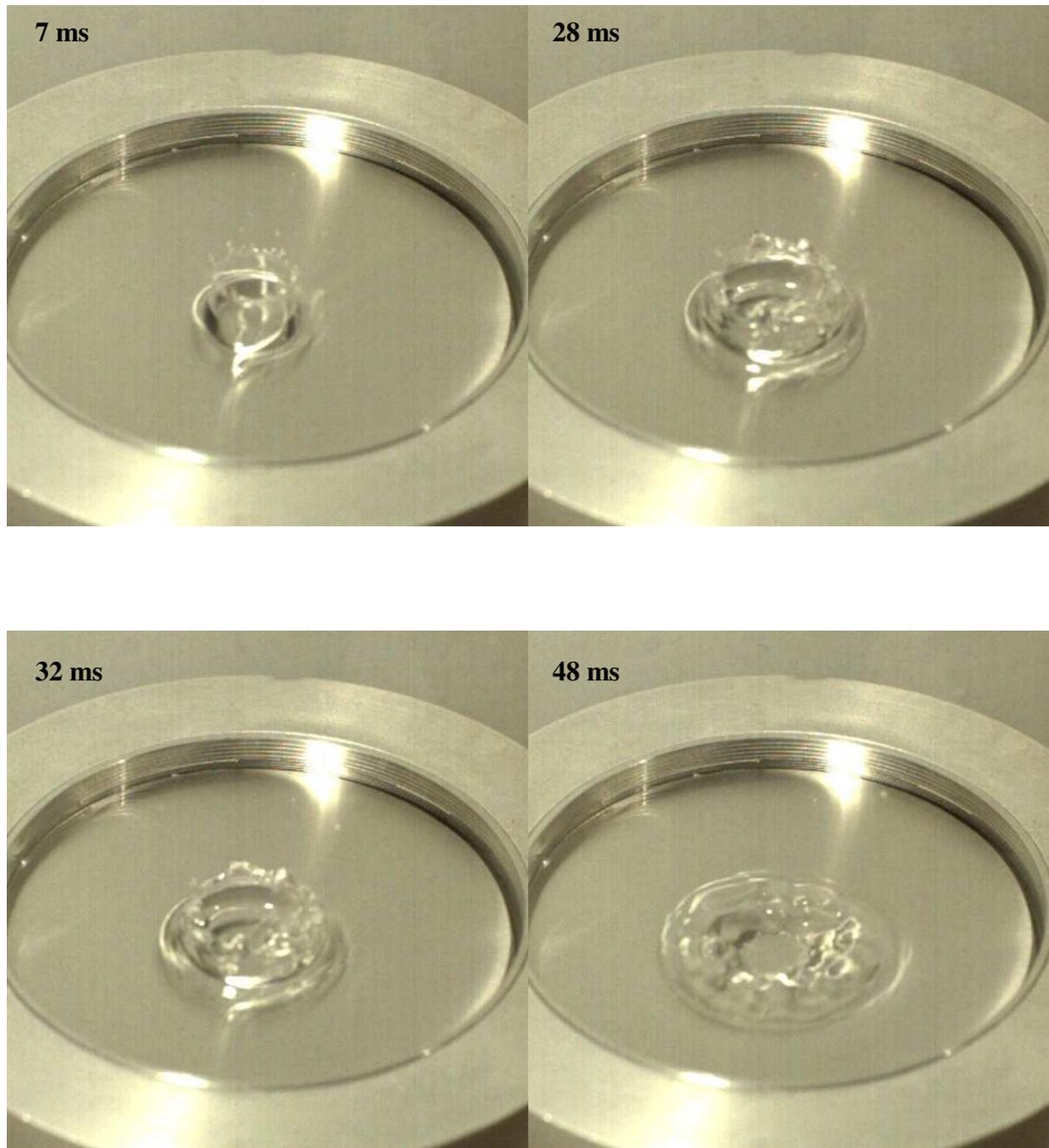


Figura 21. Evolução temporal da coroa para solução de PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 2 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

O efeito da concentração do polímero também é evidente nas estruturas da coroa, como pode ser observado na Figura 22 para soluções de PEO 5×10^6 g mol⁻¹.

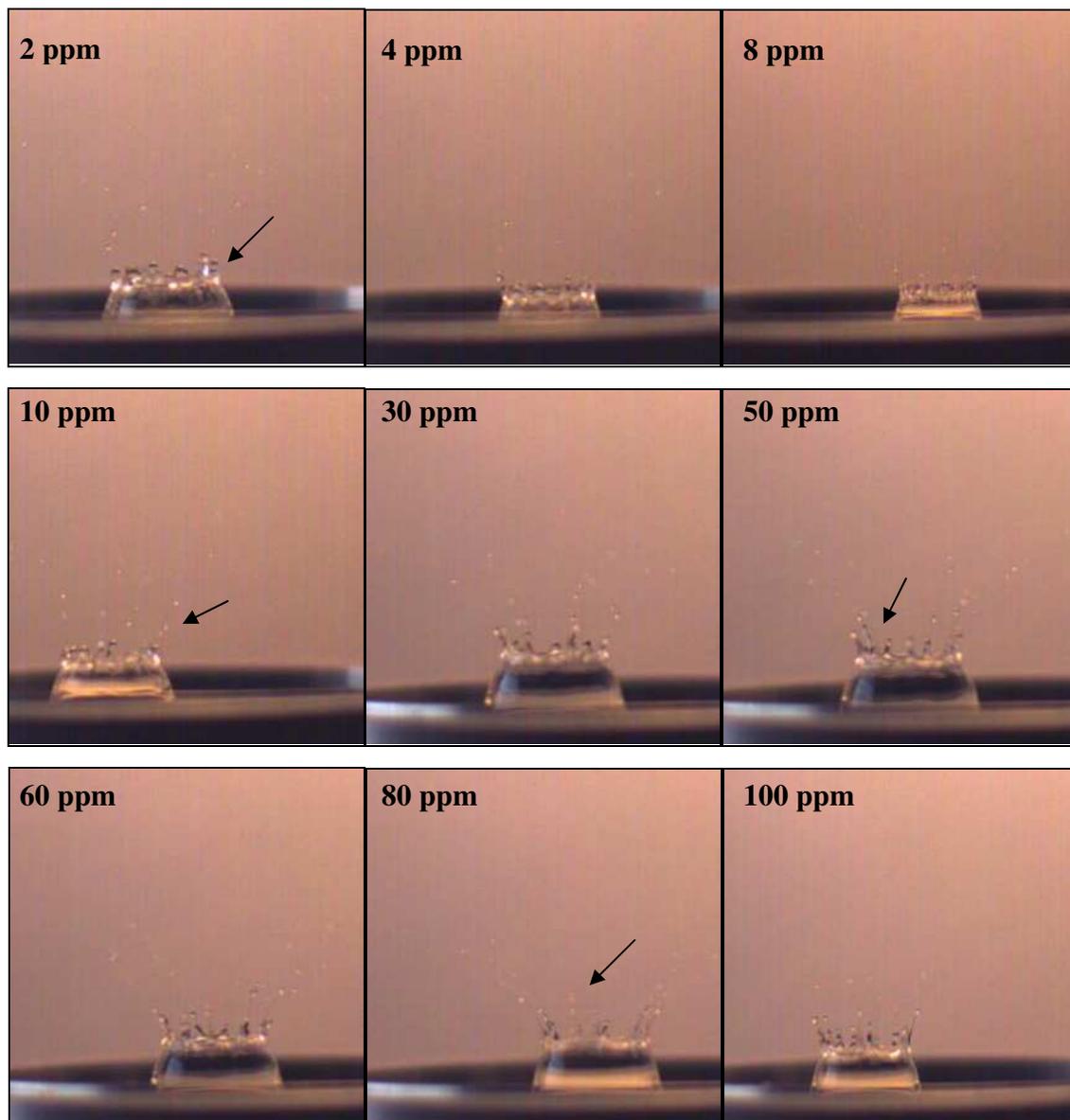


Figura 22. Estruturas da coroa de soluções de PEO 5×10^6 g mol⁻¹ em várias concentrações. Os quadros são referentes ao ponto de máximo da altura da coroa, e não necessariamente estão no mesmo tempo. As setas indicam os

jatos secundários mais alongados. Condições experimentais: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 0,3\text{ cm}$ e $h = 183,0\text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

Para as soluções de menor concentração (2, 4 e 8 ppm), os jatos secundários são curtos e fragmentados, muito próximo ao observado para água (veja Figura 14.a), mostrando que estas quantidades de polímero não são suficientes para a manifestação do caráter elongacional das soluções poliméricas. Já para a concentração de 10 ppm, pode-se observar um discreto aumento dos jatos formados, que se torna mais pronunciado para maiores concentrações, assim como a diminuição da fragmentação, resultante da ação do redutor de atrito. Tal comportamento também se reflete na altura do jato, em que os efeitos elásticos e viscosos se contrapõem e estão mais evidentes nas variações da altura do jato em função da concentração, como pode ser observado na Figura 23.

Em baixas concentrações, as soluções apesar de terem baixa viscosidade de cisalhamento (veja Figura 24), não têm elasticidade suficiente, e o jato tem baixa altura. Já para as concentrações de 10, 30 e 50 ppm, os efeitos elásticos se tornam proeminentes, como evidenciados pela maior altura, assim como o filamento formado entre a última gota, que está para se desprender, e a coluna do jato. Para as concentrações de 60, 80 e 100 ppm, os efeitos viscosos se sobrepõem aos efeitos elásticos, fazendo com que parte da energia de impacto seja dissipada pela viscosidade, resultando na menor altura atingida pelo jato, apesar de ainda as soluções serem viscoelásticas.

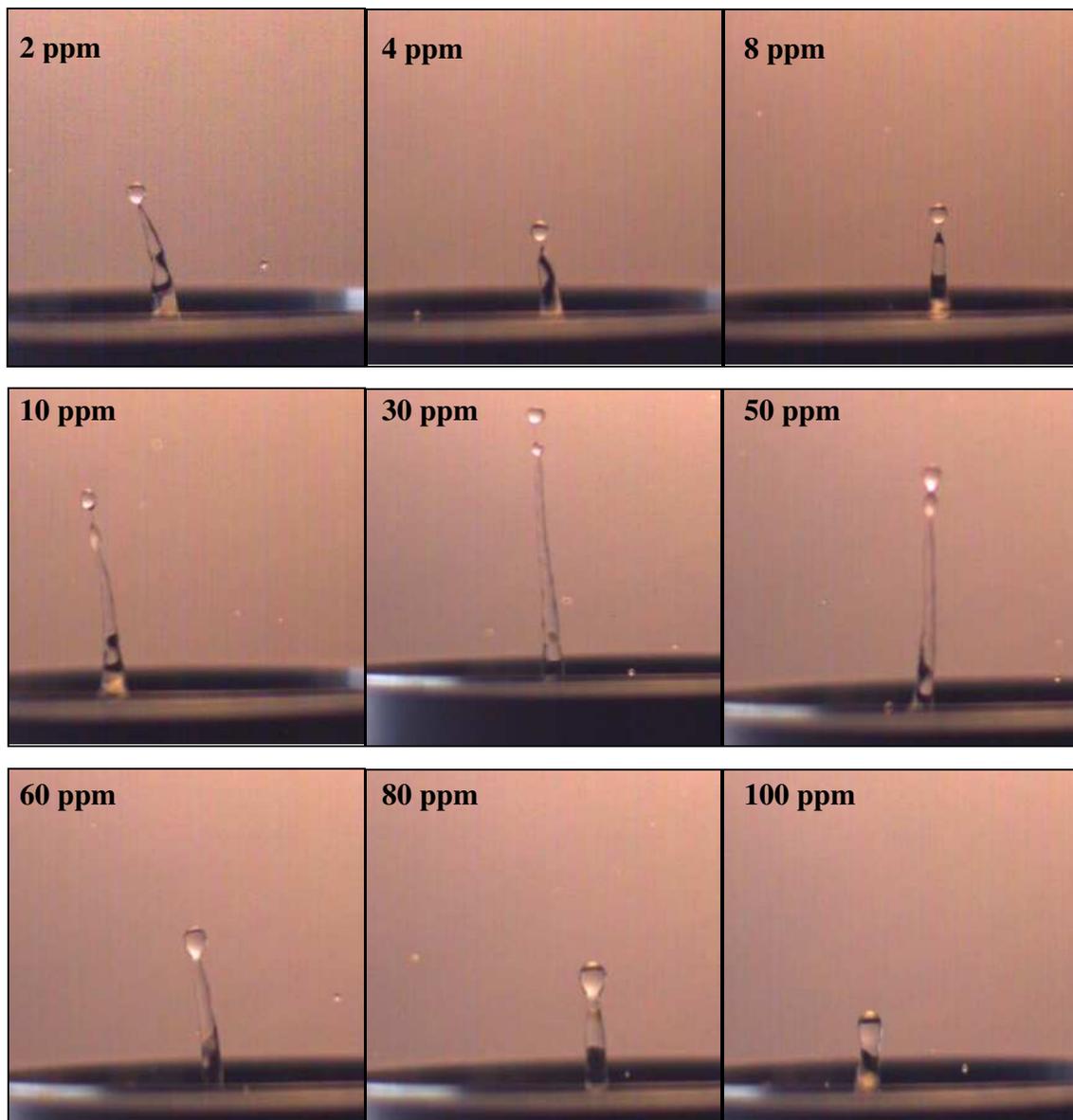


Figura 23. Estruturas do jato Rayleigh de soluções de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ em várias concentrações. Os quadros são referentes ao ponto de máxima altura atingida pelo jato, e não necessariamente estão no mesmo tempo. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

A viscosidade de cisalhamento das soluções de PEO e PAM em várias concentrações pode ser observada na Figura 24.

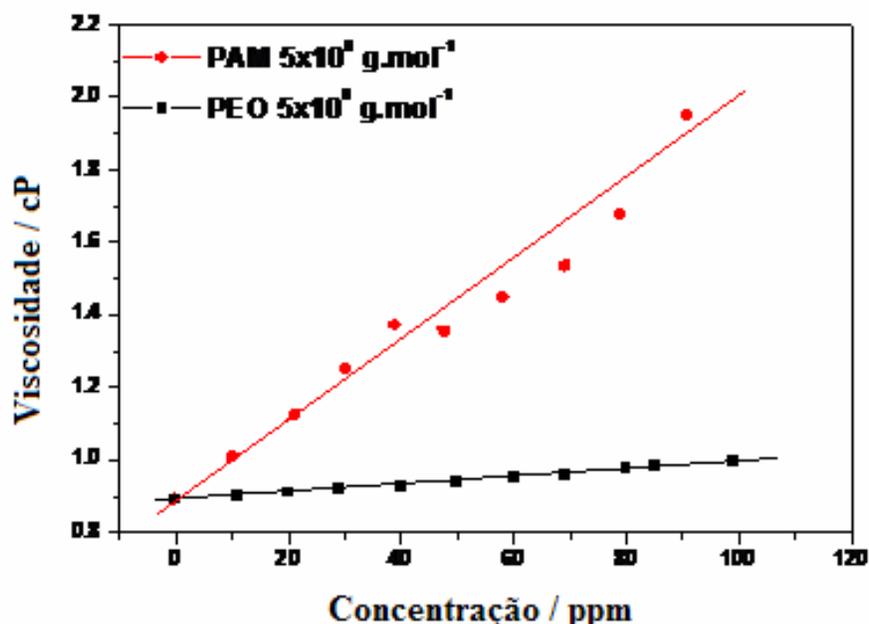


Figura 24. Viscosidade de cisalhamento (obtida pelo viscosímetro de Ostwald) em função da concentração para soluções de PEO e PAM, na $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este é um resultado de um único ensaio. As linhas não representam ajustes de curva.

O balanço entre os efeitos elásticos e viscosos também altera a evolução temporal da ascensão da coroa da solução polimérica em relação à da água (Figura 25). Os resultados devem ser considerados tendo-se em mente que as diferenças nas dimensões da coroa são pequenas, e possivelmente próximas ao erro experimental.

Inicialmente, a taxa de crescimento da coroa da solução polimérica parece não se alterar significativamente em relação à da água. Isto pode ser atribuído ao fato de que, no instante do impacto, as cadeias poliméricas ainda estão na forma enoveladas, e a força inercial do impacto é muito maior do que a força viscosa (Mao *et al.*, 1997). Para a solução de menor concentração (6

ppm), a altura da coroa é menor pois, apesar da baixa viscosidade de cisalhamento, a solução não é elástica o suficiente para se expandir verticalmente. A menor altura atingida neste caso pode estar relacionada ao desenvolvimento caótico das estruturas de impacto. Aparentemente, para a solução de concentração de 100 ppm, a componente viscosa predomina sobre a elástica, fazendo com que ocorra dissipação de energia viscosa adicional e, conseqüentemente, diminuindo a altura da coroa.

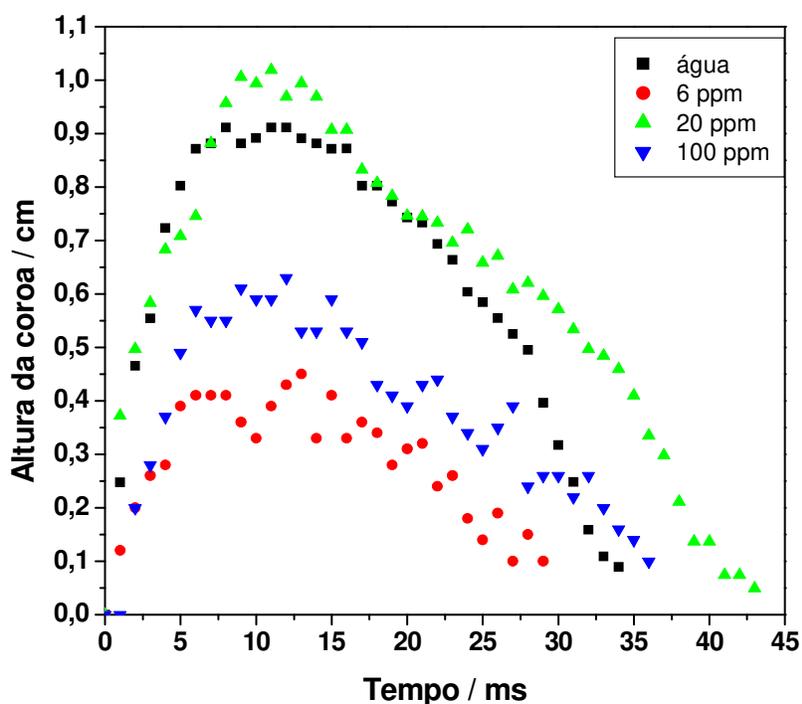


Figura 25. Evolução temporal da altura da coroa para água e soluções de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

Na Figura 26 está apresentado a evolução temporal do jato Rayleigh para várias concentrações de PEO, que mostra o balanço elástico e viscoso das

soluções. A maior viscosidade de cisalhamento da solução de PEO 100 ppm parece diminuir um pouco a taxa de formação do jato Rayleigh, além de um pequeno atraso em seu aparecimento; apesar disto, a simetria observada nesta curva mostra o comportamento elástico desta solução, assim como já observado e discutido para a concentração de 20 ppm (veja Figura 16). Outro aspecto interessante para a solução de concentração 100 ppm, é que não há descontinuidade na curva, indicando que durante todo o desenvolvimento do jato, não ocorre fragmentação. Para a concentração de 6 ppm, a quantidade de polímero não é suficiente para promover a elasticidade do sistema, tendo um comportamento intermediário entre água e as outras soluções poliméricas.

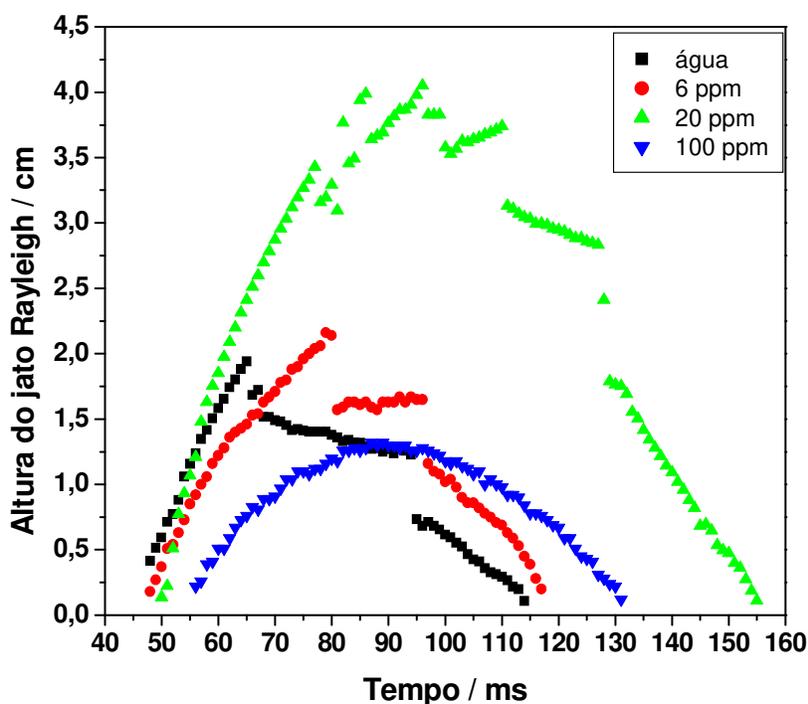


Figura 26. Evolução temporal do jato Rayleigh para água e soluções de PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

Os efeitos elásticos também são acentuados na evolução da abertura da coroa para soluções de PAM (Figura 27), mesmo em baixíssimas concentrações, apesar de não ficar explícito o efeito desta. Após os 5 ms do impacto, a coroa é mais expandida para soluções poliméricas, bem como permanece por um tempo mais expandida, evidenciando a viscoelasticidade dos sistemas.

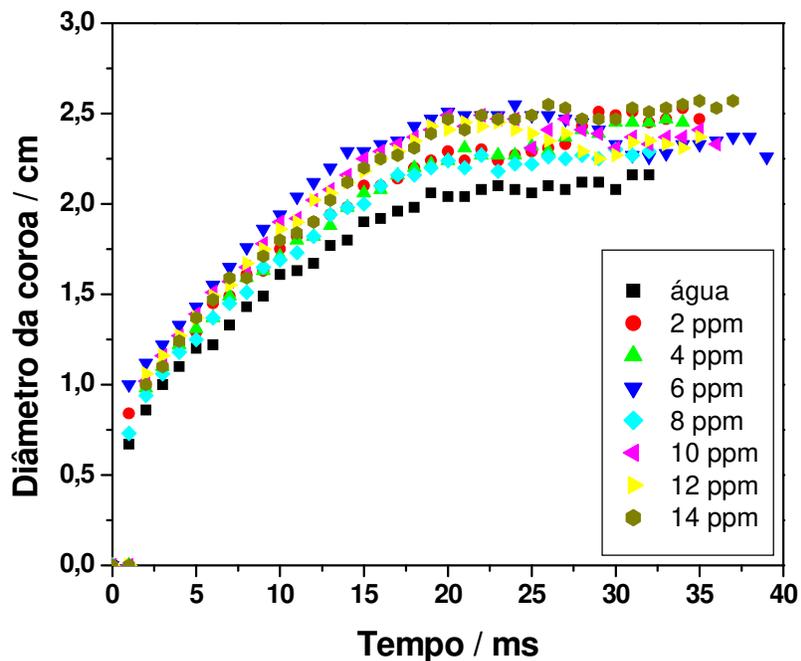


Figura 27. Evolução temporal da expansão radial da coroa para água e soluções de PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

Apesar da imprecisão das medidas relacionadas com as dimensões morfológicas, é evidente o efeito da viscoelasticidade no desenvolvimento temporal do processo.

A presença do redutor de atrito altera não somente os jatos secundários e a fragmentação, como também a morfologia das paredes da coroa. Na Figura 28 estão apresentadas as estruturas representativas da coroa para água e soluções poliméricas, em que pode se observar que as ondulações são menores nas paredes das coroas formadas nas soluções poliméricas. Isto é um indicativo da facilitação do fluxo.

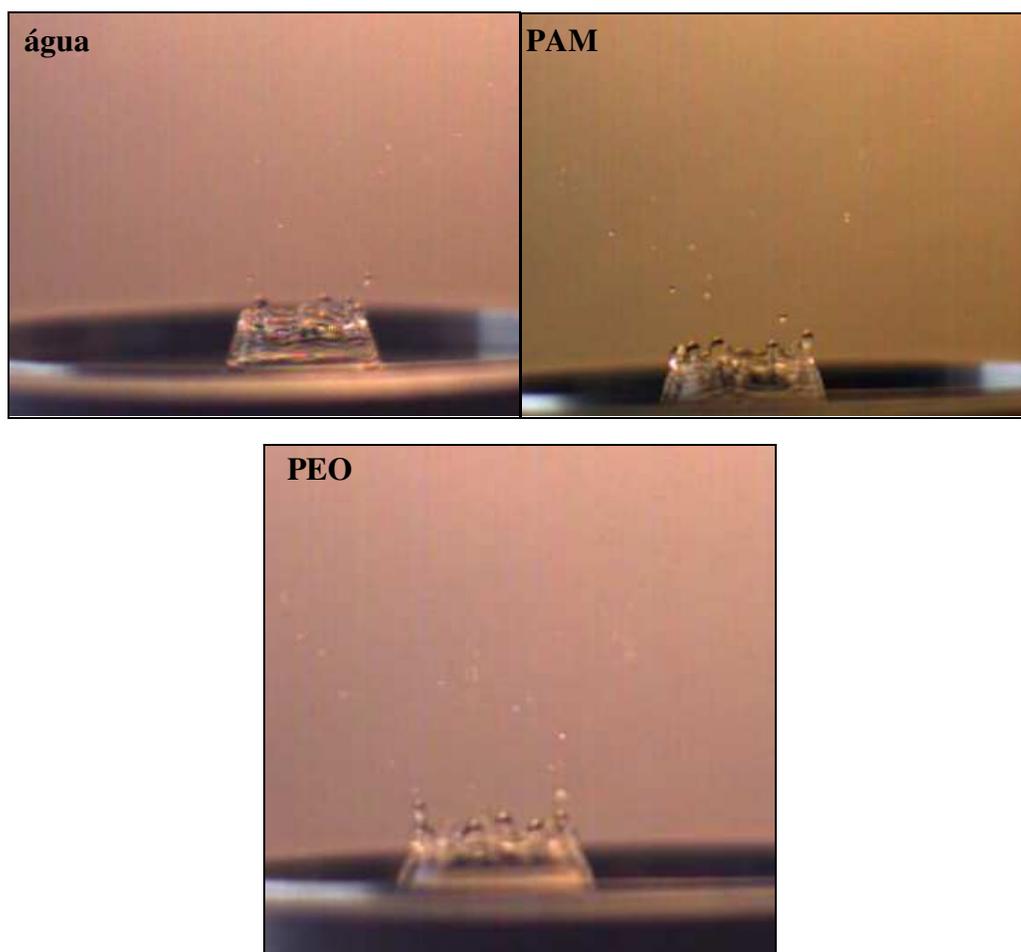


Figura 28. Estruturas da coroa para água e soluções poliméricas de PAM 2 ppm e PEO 20 ppm, ambos $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, no mesmo tempo de 16 ms. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de um único ensaio.

Apesar das imagens para os estudos feitos com partículas rígidas e semi-rígidas não terem sido apresentadas, as observações feitas mostram que os jatos secundários no topo da coroa são mais curtos, porém pouco fragmentados, e os jatos Rayleigh são menos alongados, pois estes sistemas possuem pouca ou nenhuma elasticidade e alta viscosidade de cisalhamento, como será discutido no item 2.3.3.

2.3.2) Aspectos Energéticos

O processo de conservação e partição de energia de impacto (E_d , calculada pela Equação 13) pode ser estimado através das Equações 14, 15 e 16, para as estruturas da coroa, da cavidade e do jato Rayleigh, respectivamente, para água e soluções de PEO (5×10^6 g.mol⁻¹, 20 ppm) (Tabela 1). As características do líquido da gota, que gerou o “splash”, foram: $R_d = 1,78 \times 10^{-3}$ m (água) e $1,40 \times 10^{-3}$ m (PEO); $\sigma = 73,7 \pm 0,1$ mN m⁻¹ (água) e $63,3 \pm 0,1$ mN m⁻¹ (PEO); $\rho = 997,05$ Kg m⁻³.

As energias armazenadas nas estruturas da coroa e da cavidade são muito próximas para água e solução polimérica, visto que as dimensões morfológicas destas estruturas como raio e altura, se mantêm aproximadamente constantes. 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.

Como era esperado, a energia inicial transferida para o jato Rayleigh é maior para a solução polimérica do que para a água, devido a elevada viscosidade elongacional manifestada no processo turbulento do impacto da

gota. Essa diminuição da perda de energia faz com que o jato atinja maior altura. Entretanto, é importante ressaltar que o modelo apresentado é qualitativo, indicando apenas como a energia de impacto está distribuída nas estruturas do “splash”.

Tabela 1. Energias armazenadas nas estruturas do “splash” para água e de PEO (5×10^6 g.mol⁻¹, 20 ppm). Condições experimentais: T = 25 °C, d = 0,3 cm e h = 183,0 cm. Os valores entre parênteses correspondem à porcentagem da energia de impacto ($E_d = 4,5 \times 10^{-4}$ 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	Σ(U _{Cr} ,U _{Cv} , U _j) /%
Água	11	9	3	19	1,4 (30)	3,2 (7)	0,5 (11)	48
PEO	12	10	3	41	1,7 (37)	3,5 (8)	1,8 (40)	85

A dissipação de energia no processo de mistura dos líquidos também foi constatada de forma mais qualitativa em estudos de impacto de uma gota corada contra a superfície líquida (Alkschbirs, 1999; Sabadini & Alkschbirs, 2002). Observou-se que os líquidos da gota e do alvo se misturam mais em água do que na solução polimérica.

A energia proveniente 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 41% (potencial) e 60% (superfície) e 58% (potencial) e 42% (superfície). Para o jato Rayleigh, a principal contribuição é da energia potencial gravitacional, cerca de 79%, em detrimento da contribuição de superfície (22%). Neste caso, este termo se destaca pela predominância da altura do jato Rayleigh.

Na última coluna da Tabela 1, pode-se observar pelo somatório das respectivas energias armazenadas na coroa, cavidade e jato, que o “splash” como um todo, apresenta grande eficiência do agente redutor de atrito no fenômeno. Enquanto que para água apenas 48% da energia de impacto é mantida, para a solução de PEO cerca de 85% são conservados da energia inicial.

2.3.3) “Splash” e RA

Na Figura 29, pode ser observado o resultado do estudo da influência da concentração de PEO e PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ sobre a altura máxima do jato Rayleigh. Os resultados para PAM foram obtidos da dissertação de mestrado (Bizotto, 2004).

Inicialmente, é importante ressaltar que a dispersão das medidas se deve fundamentalmente ao caráter aleatório do “splash”. A formação e o pleno desenvolvimento do jato dependem, dentre outros, do desabamento de forma harmoniosa da coroa em sua totalidade. Se um dos lados da coroa desabar antes que outro (por exemplo, por uma irregularidade no filme líquido (Roisman *et al.*, 2006)), o jato, que é um efeito secundário subsequente a formação da coroa, atingirá menor altura. Isto independe da presença ou não

do agente redutor de atrito e está mais relacionado ao processo de escoamento do líquido nas estruturas.

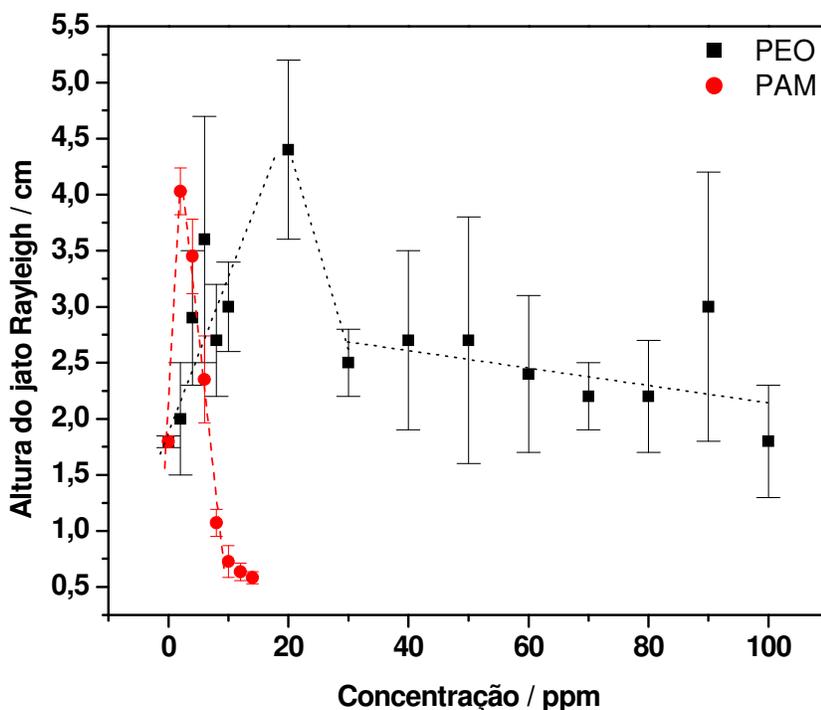


Figura 29. Variação da altura do jato Rayleigh em função da concentração de PEO e PAM. Condições experimentais: $T = 25\text{ °C}$, $d = 0,3\text{ cm}$ e $h = 183,0\text{ cm}$.

Este é um resultado de 60 impactos de gotas. As linhas não representam ajustes de curva.

Apesar da dispersão das medidas, refletida na magnitude das barras de erro, observa-se uma tendência crescente na altura do jato até a concentração de 20 ppm de PEO e 2 ppm de PAM, resultando em cerca de 55% de RA (de acordo com a Equação 17). Esta diferença de concentração necessária para se obter praticamente a mesma RA, se deve ao fato do novelo polimérico da PAM estar mais expandido em relação ao do PEO. Tal diferença é

evidenciada nos valores de viscosidade intrínseca, que para PAM é 116 dL g^{-1} e para PEO é de 3 dL g^{-1} . Portanto, é necessária menor quantidade de cadeias poliméricas de PAM do que de PEO para cobrir uma mesma região do espaço (Figura 30) e, conseqüentemente diminuir de forma mais eficiente o transporte da turbulência, de acordo com a teoria de De Gennes.

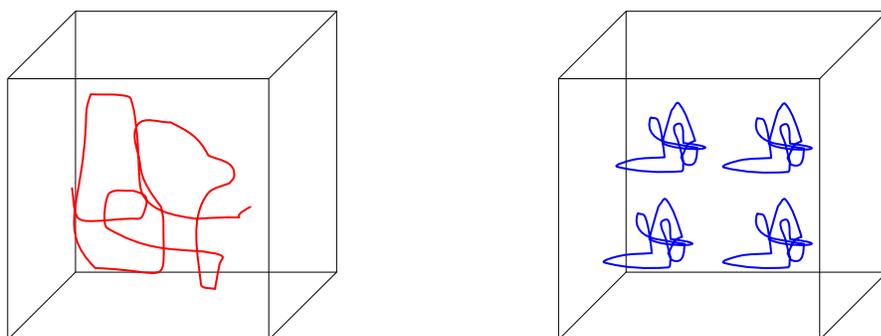


Figura 30. Representação esquemática da densidade polimérica das cadeias de PAM (à esquerda) e de PEO (à direita).

Pode-se inferir também que a maior altura do jato Rayleigh não se deve a variações da tensão superficial (o PEO reduz a tensão superficial para cerca de 63 mN m^{-1}), pois a tensão superficial não é alterada nas soluções de PAM, que se mantém constante e próxima a da água (73 mN m^{-1}) (Bizotto, 2004).

A formação e o desenvolvimento das estruturas do “splash” dependem basicamente da energia potencial gravitacional da gota, que está intrinsecamente relacionado ao nível de turbulência gerado. A energia potencial da gota pode ser alterada variando-se a sua altura de queda. O resultado deste estudo para soluções poliméricas de PAM e água pode ser observado na Figura 31.

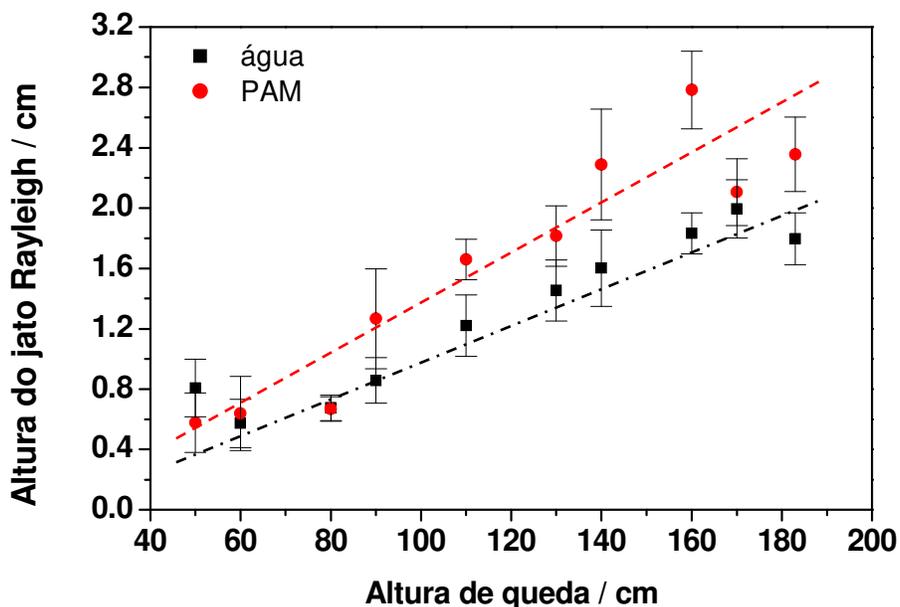


Figura 31. Variação da altura do jato Rayleigh em função da altura de queda (h) da gota de água e de solução de PAM, $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 2 ppm. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $d = 0,3 \text{ cm}$. Este é um resultado de 60 impactos de gotas. As linhas não representam ajustes de curva.

A altura do jato Rayleigh aumenta com o aumento da altura de queda da gota para água e solução de PAM, ou seja, maior energia é fornecida para que ocorra a deformação do líquido. No entanto, de 40 até 80 cm de altura de queda, praticamente não há diferença nas alturas do jato para água e solução de PAM. A partir de 90 cm ocorre uma diferenciação nas alturas do jato da água e da solução polimérica: para a solução polimérica a altura do jato é maior. Isto significa que o polímero é capaz de reduzir o atrito quando a turbulência é aumentada, pois absorve a energia dos vórtices formados no escoamento uniaxial desenvolvido no jato Rayleigh.

A Teoria Elástica de De Gennes prevê que a RA, quando a partícula se encontra totalmente estendida (rígida), deve-se apenas a efeitos translacionais e rotacionais, que orientam o escoamento. Para avaliar a teoria, foram estudados sistemas coloidais com ampla faixa de flexibilidade intrínseca (partículas rígidas, semi-flexíveis e muito flexíveis). Estudos de impacto de gotas foram feitos para dispersões de sílica 12 nm (representando as partículas rígidas), e da adsorção destas sobre PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 40 ppm (Figura 32), resultando num sistema semi-rígido.

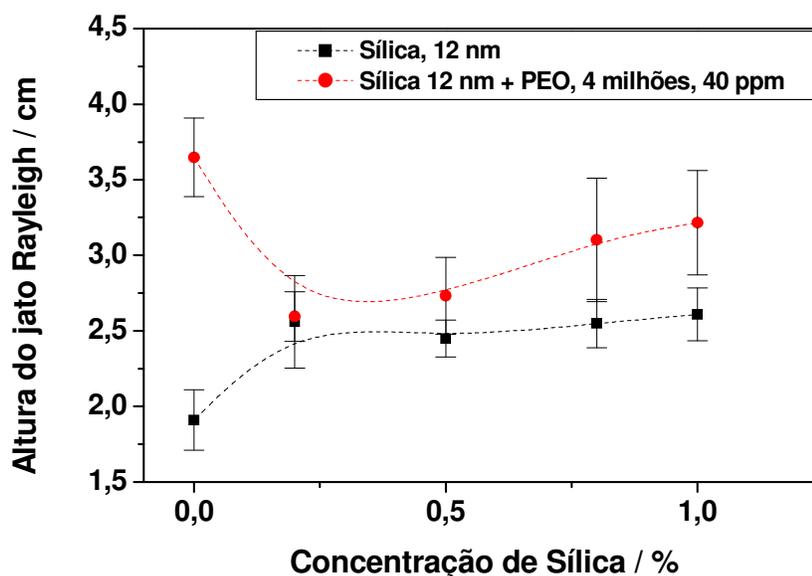


Figura 32. Variação da altura do jato Rayleigh em função da concentração de sílica sozinha e na presença de PEO. Condições experimentais: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,3 \text{ cm}$ e $h = 183,0 \text{ cm}$. Este é um resultado de 60 impactos de gotas. As linhas não representam ajustes de curva.

Pode-se observar que, quando apenas a dispersão de sílica compõe o sistema, ocorre um discreto aumento da altura do jato Rayleigh em relação à água pura (solvente), e que permanece praticamente constante no intervalo de

concentração de sílica estudado. Esta diferença representa cerca de 25% de RA (Equação 17). Isto significa que, apesar das partículas coloidais, como a sílica, não apresentarem efeitos elásticos sob escoamento turbulento, ocorre efeito de orientação (direcionais de translação e rotação) das partículas, diminuindo o desenvolvimento de vórtices e, conseqüentemente, reduzindo o atrito hidrodinâmico. Neste caso é importante ressaltar que, apesar do baixo índice de RA, estas partículas não sofrem degradação quando submetidas ao fluxo turbulento, mantendo sua capacidade de RA praticamente constante.

Com a adsorção, o novelo polimérico perde grandemente sua flexibilidade. Na presença de 0,25% de sílica, a altura do jato diminui de cerca de 4 cm para cerca de 3 cm (Figura 32), representando uma queda de 48% (considerando o polímero apenas) para 26% na redução de atrito hidrodinâmico. No entanto, um mínimo na altura do jato Rayleigh pode ser observado quando a concentração de sílica aumenta. Com o aumento da concentração de sílica ocorre um discreto, porém reproduzível aumento da altura do jato Rayleigh. A seguinte interpretação foi dada para este resultado: quando mais partículas de sílica estão presentes, as moléculas do polímero (que estão em concentração fixa) não adsorvem preferencialmente sobre uma partícula somente (situação do ponto de mínimo), mas várias partículas de sílica estão ligadas ao longo de uma única cadeia polimérica, formando uma estrutura semelhante a um “colar de pérolas”. Isto faz com que o sistema se comporte de forma mais flexível em relação ao ponto de mínimo. Quando as partículas de sílica contêm as macromoléculas (PEO) adsorvidas, o comportamento elástico do sistema torna-se complexo. Parte da cadeia fica em contato direto com a superfície (formando as trilhas), outra fração formará alças e uma outra formará as caudas (Figura 33) (Fleer *et al.*, 1993). As caudas

são responsáveis pela camada hidrodinâmica da partícula, e provavelmente as principais responsáveis pelos efeitos de redução de atrito observados.

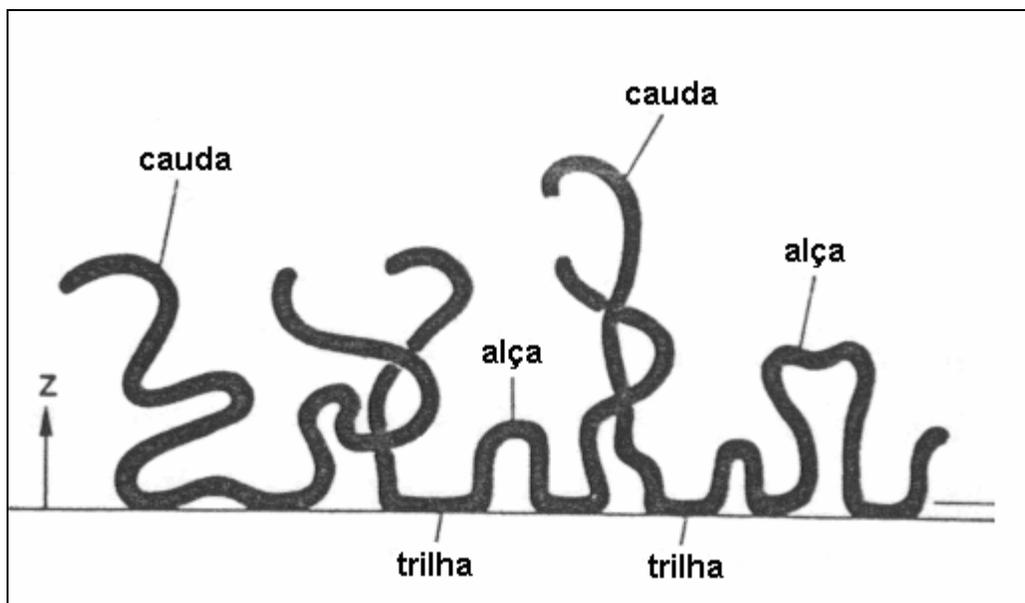


Figura 33. Representação esquemática do modelo alça-trilha-cauda para moléculas poliméricas adsorvidas em uma superfície (Fleer *et al.*, 1993).

Na Tabela 2 estão expressos os resultados obtidos da RA para as dispersões das partículas rígidas analisadas, e na Figura 34 está o estudo feito para sílica 12 nm, feito num intervalo de concentração de 0 a 0,5%, assim como para as outras partículas. O efeito da geometria da partícula também foi estudado usando dispersões de laponita, que possui a forma discóide com 30 nm de diâmetro por 0,9 nm de espessura (Bonn *et al.*, 1999). Neste caso, ao contrário das partículas esféricas de sílica, que a princípio não apresentam orientação intrínseca preferencial sob fluxo, os discos de laponita apresentam uma evidente orientação preferencial.

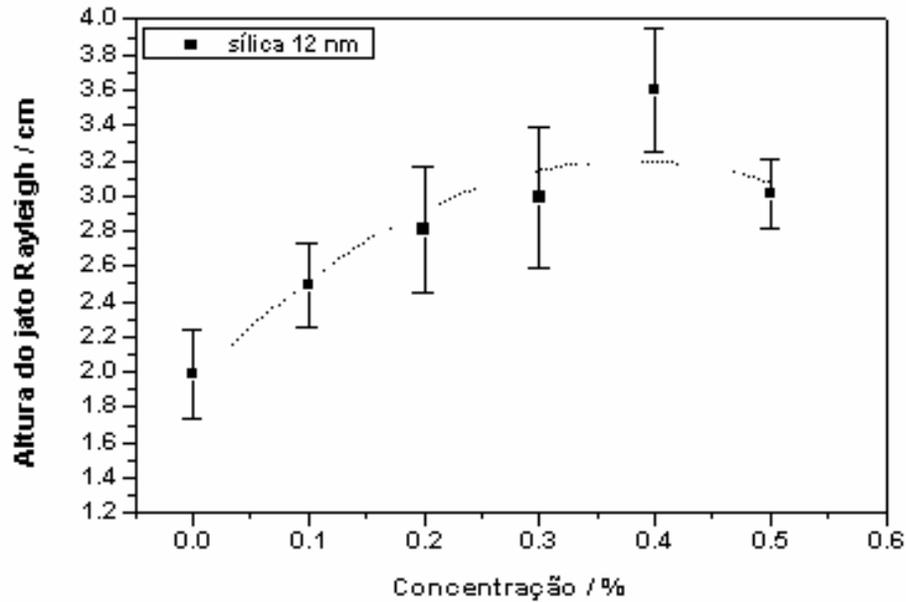


Figura 34. Variação da altura do jato Rayleigh em função da concentração de sílica 12 nm. Condições experimentais: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d = 0,3\text{ cm}$ e $h = 183,0\text{ cm}$. Este é um resultado de 60 impactos de gotas. A linha não representa ajuste de curva.

Tabela 2. Porcentagem de redução de RA, estimada pela Equação 17, para as dispersões de partículas na concentração de máxima (c_{max}) altura do jato Rayleigh.

Dispersão	$c_{\text{max}} / \%$	RA / %
Sílica 12 nm	0,4	45
Sílica 25 nm	0,3	43
Sílica 50 nm	0,2	31
Laponita	0,1	26

Aparentemente, o aumento do diâmetro das partículas de sílica não acarreta um aumento pronunciado da viscosidade de cisalhamento (Figura 35). Isto faz com que a dissipação da energia de impacto pela viscosidade de cisalhamento seja aproximadamente a mesma para os três tamanhos de partículas e, conseqüentemente, a porcentagem máxima de RA seja praticamente a mesma, conforme observado na Tabela 2. Porém, a máxima RA é atingida em concentrações diferentes: para partículas de maior diâmetro, menor concentração é necessária, ou ainda, para partículas menores é necessário uma maior quantidade para impedir que a cascata de vórtices seja propagada. Num escoamento turbulento, apesar das esferas causarem uma perturbação hidrodinâmica, alterando o campo do escoamento, aquela tem um pequeno efeito sobre a viscosidade (primeiro calculado por Einstein) (Macosko, 1994). Os resultados obtidos indicam que há interação entre a partícula e o vórtice, ocorrendo transferência de energia cinética (translacional e rotacional) do vórtice para a partícula, sendo a relação entre tamanho-concentração e efeito, semelhante a sistemas poliméricos, do ponto de vista da Teoria Elástica de De Gennes.

A alta viscosidade das dispersões de laponita em relação à sílica é, em parte, a responsável pela diminuição da porcentagem de RA: para as dispersões de laponita, a viscosidade praticamente não apresenta grandes variações até a concentração de 0,1%, tendo a partir desta um aumento brusco, que pode ser atribuído à formação de agregados (tactóides) na forma de duas ou três partículas individuais (Goodwin *et al.*, 1998).

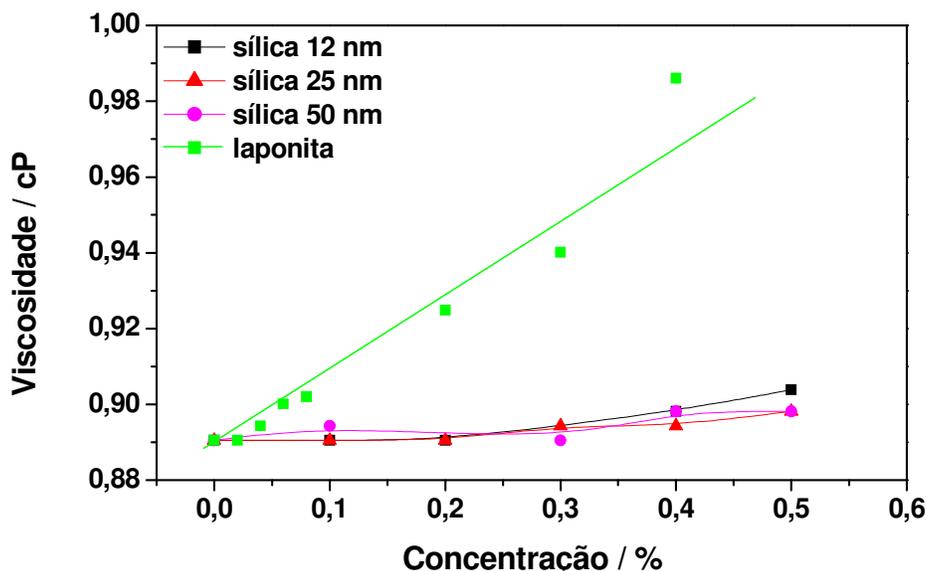


Figura 35. Variação da viscosidade de cisalhamento em função da concentração para as dispersões de sílica e laponita, obtidas em um viscosímetro capilar (Ostwald) a $T = 25^{\circ}\text{C}$. Os pontos representam valores de uma medida e as retas não são ajustes de curva.

Variações na tensão superficial das dispersões 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) (Figura 36), a variação da altura do jato Rayleigh foi atribuída ao balanço entre os efeitos de orientação, que contribuem positivamente para maiores extensões do jato Rayleigh, contrapostos aos efeitos viscosos que dissipam a energia de impacto.

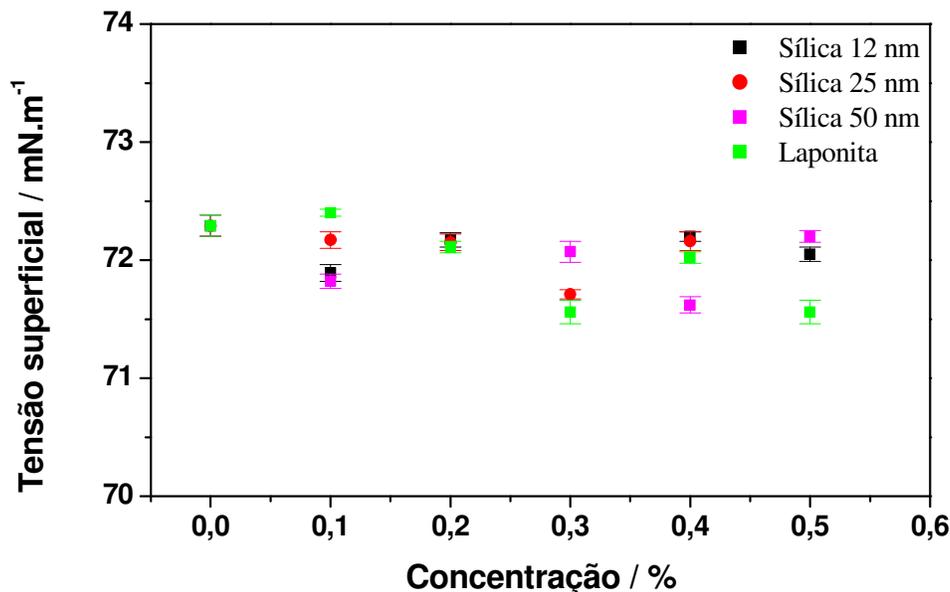


Figura 36. Tensão superficial em função da concentração para dispersões de sílica e laponita, obtidas no tensiômetro automático a $T = 25^{\circ}\text{C}$. Os pontos são médias de 10 medidas.

Alguns destes sistemas também foram estudados no reômetro rotacional, em que a diferença entre o torque para o solvente e o sistema coloidal, para manter o cilindro com uma determinada velocidade angular, foi determinado, e serão discutidos no Capítulo 3.

2.4) Conclusões

As imagens do impacto de gotas revelam que, a viscoelasticidade das soluções poliméricas afeta toda a evolução temporal do processo, além da altura do jato Rayleigh, bem como a morfologia da coroa, principalmente na alongação dos jatos secundários formados. Comparando-se os resultados dos

polímeros estudados (PEO e PAM), pode-se concluir que o balanço entre os efeitos elásticos e viscosos tem grande influência nas estruturas formadas no “splash”.

Em relação aos aspectos energéticos, apesar dos modelos serem mais qualitativos, a partição de energia reflete os resultados observados na maior altura do jato Rayleigh para solução polimérica, como consequência da redução da turbulência gerada no impacto da gota.

A flexibilidade dos sistemas estudados altera o comportamento elongacional e, conseqüentemente, os índices de redução de atrito hidrodinâmico, como previsto pela Teoria Elástica de De Gennes. Além da magnitude da flexibilidade dos sistemas, a intensidade da turbulência é um importante fator para se obter os efeitos de redução de atrito, como verificado com a variação da energia de impacto (alterada através da altura de queda da gota) e também da profundidade do líquido alvo.

Apesar do seu aspecto mais qualitativo, pode-se obter com o “splash” uma boa estimativa do efeito de redução de atrito e também da correlação entre aspectos temporais das cadeias poliméricas com o tempo de ocorrência do fenômeno, além de não se ter efeitos de parede, já que o jato seria como um viscosímetro elongacional num escoamento desenvolvido uniaxialmente.

CAPÍTULO 3

REOMETRIA

3.1) Introdução

3.1.1) Alguns Conceitos de Reometria

Reologia é a ciência que estuda a deformação da matéria resultante da aplicação de uma força (Goodwin & Hughes, 2000). Na prática, o estudo da reologia tem sido restrito ao uso de relações fundamentais, chamadas de relações constitutivas, entre força e deformação da matéria (Macosko, 1994).

Considerando um escoamento de um líquido entre duas placas paralelas, sendo que uma delas permanece estacionária, a força (F) aplicada numa área (A) entre a placa que está se movendo e o líquido, resulta numa tensão de cisalhamento (“shear stress”, τ) (Schramm, 1994; Goodwin & Hughes, 2000).

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = Pa[\text{Pascal}] \quad (18)$$

A tensão de cisalhamento induz um movimento no líquido de maneira peculiar. A velocidade máxima de escoamento do líquido é atingida na placa superior que está se movendo, e diminui a zero, no limite do contato do líquido com a placa estacionária. Um fluxo laminar significa que, camadas de líquido infinitesimalmente finas, deslizam umas sobre as outras (na direção y , dy), similar as cartas num baralho. Uma camada laminar é então deslocada em relação as adjacentes por uma fração do deslocamento total existente no

líquido entre ambas as placas. Essa variação de velocidade (dv) do líquido, que ocorre entre as placas, é denominada de taxa de cisalhamento (“shear rate”, $\dot{\gamma}$), e é definida matematicamente por (Schramm, 1994):

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{[m/s]}{[m]} = \frac{1}{[s]} = [s^{-1}] \quad (19)$$

O deslocamento do fluido é acompanhado por uma resistência ao escoamento (viscosidade, η), causada pelo atrito interna das moléculas, e pode depender ou não da tensão aplicada (tensão de cisalhamento) e da velocidade de cisalhamento (taxa de cisalhamento). Se a viscosidade independe das condições de deformação, e a dependência entre a tensão aplicada e a taxa de cisalhamento é linear, o fluido é denominado de fluido Newtoniano, e a constante de proporcionalidade é a viscosidade (Equação 20) (Goodwin & Hughes, 2000; Lucas *et al.*, 2001). Gases e líquidos constituídos por pequenas moléculas como água e óleo são Newtonianos (Macosko, 1994).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (20)$$

Há fluidos que, quando submetidos a uma força, apresentam resposta elástica Hookeana e comportamento viscoso Newtoniano, sendo denominados de viscoelásticos (Goodwin & Hughes, 2000). Tal comportamento é observado quando o tempo de relaxação característico do material (λ) e o tempo da deformação imposta (t_{exp}) são suficientemente próximos (Hershey & Zakin,

1967). Tal relação é conhecida como número de Deborah (De) (Equação 21), e para fluidos viscoelásticos $De \sim 1$ (Goodwin & Hughes, 2000):

$$De = \frac{\lambda}{t_{\text{exp}}} \quad (21)$$

Fluidos cujo comportamento não pode ser descritos pela Equação 20 são denominados de fluidos não-Newtonianos, ou seja, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento (Lucas *et al.*, 2001), sendo que tais fluidos podem ou não possuir propriedades viscoelásticas. Muitos materiais importantes como sangue, polímeros, tintas e alimentos apresentam comportamentos entre um sólido elástico ideal e um fluido viscoso ideal (Macosko, 1994).

Quando um fluido constituído por macromoléculas é submetido a uma tensão crítica, as cadeias poliméricas estendem-se de forma a se orientar no fluxo. No entanto, devido à mobilidade térmica das cadeias, esta orientação é perturbada. Este efeito é diminuído quando se aumenta muito a tensão ou a velocidade aplicada ao sistema, aumentando o grau de orientação das cadeias e, portanto, diminuindo a viscosidade (comportamento “shear thinning”). Tais fluidos são conhecidos como pseudoplásticos (Goodwin & Hughes, 2000; Lucas *et al.*, 2001).

O comportamento “shear thinning” das soluções poliméricas pode ser observado em escoamentos turbulentos, em que ocorre a formação de vórtices que dissipam energia. Neste regime de escoamento, as macromoléculas sofrem uma alongação dinâmica, absorvendo a energia dos vórtices turbulentos e as

dissipando como ondas elásticas, diminuindo a turbulência e resultando na redução de atrito hidrodinâmico (Hershey & Zakin, 1967). Porém, essa tensão elástica causada pelo estiramento das cadeias poliméricas depende da história do movimento e de elementos de deformação do fluido ao longo da trajetória do escoamento (Groisman & Steinberg, 2000).

Nos estudos reológicos, a deformação ao fluido é imposta usando reômetros, e o comportamento do fluido é analisado em termos de diagramas, em que a ordenada é a tensão de cisalhamento (τ) e a abscissa é a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$). Este diagrama é denominado de curva de fluxo. Um outro diagrama bastante comum é dado em termos de viscosidade (ordenada) em função da taxa de cisalhamento (abscissa) (Schramm, 1994). Porém, neste trabalho, as curvas de fluxo estarão em função da velocidade angular do reômetro, porque não se define taxa de cisalhamento para regimes de fluxo não laminar.

3.1.2) Fluxo entre Cilindros Coaxiais Concêntricos – Sistema “Double Gap”

O primeiro reômetro rotacional prático foi o de cilindros concêntricos desenvolvido por Maurice Couette em 1890 (Koeltzsch *et al.*, 2003). Couette utilizou um copo externo rotatório e um cilindro interno, suspenso por um fio de torção, que ficou conhecido como geometria de cilindros concêntricos. A deflexão angular do fio é medida por um espelho, indicando o torque sobre o cilindro interno. Hoje, a maioria dos instrumentos comerciais utiliza conceitos similares de funcionamento (Macosko, 1994). Tais reômetros são conhecidos como do tipo CS (“controlled stress”), em que o torque é controlado e a velocidade angular resultante é medida no eixo do rotor (Schramm, 1994).

Equações úteis relacionam, dentre outras, a tensão de cisalhamento com as medidas de torque (Equação 22) e a taxa de cisalhamento com a velocidade angular (Equação 23) (Instruction Manual RheoStress 1, 2003), que para o sistema “double gap”, podem ser definidas, respectivamente, por:

$$\tau = \frac{M_d}{2\pi L(R_2^2 + R_3^2)} \quad (22)$$

onde M_d é o torque, R_2 e R_3 são, respectivamente, os raios interno e externo do rotor (Figura 37) e L é a altura da superfície de cisalhamento.

$$\dot{\gamma} = \frac{2R_a^2}{R_a^2 - R_i^2} \Omega \quad (23)$$

$$\Omega = \frac{2\pi n}{60} \quad (24)$$

onde $R_a = R_4$, R_2 , $R_i = R_3$, R_l , Ω é a velocidade angular e n é a velocidade do rotor (Figura 37).

É importante ressaltar que a Equação 23 é uma aproximação válida para “gaps” estreitos (R_1/R_2 e $R_3/R_4 \geq 0,99$) (Macosko, 1994).

A geometria cilindros concêntricos é apropriada para sistemas de baixa viscosidade ($\eta < 100$ Pa s), podendo-se atingir também altas taxas de cisalhamento; além disso, ambas as extremidades do cilindro interno, em contato com a amostra, são finos anéis circulares, que praticamente não causam efeitos de extremidade no fluxo. Dentre as desvantagens se destacam efeitos de inércia e fluxos secundários, como os vórtices de Taylor que dissipam energia e que serão tratados posteriormente (Macosko, 1994).

Um tipo diferenciado de geometria cilindros concêntricos é o sistema “double gap”. Este tipo de sistema foi utilizado pela primeira vez para medidas de RA, em sistemas orgânicos, por Nakken e colaboradores em 2001. Para sistemas aquosos, esse tipo de sistema foi usado de forma inédita no desenvolvimento deste Trabalho, tanto para medidas de RA quanto para estudos de degradação mecânica.

A geometria do sistema “double gap” foi desenvolvida de tal forma que a razão entre os raios das superfícies de cisalhamento seja aproximadamente igual ($R_2/R_1 = R_3/R_4$, Figura 37), tal que as condições de cisalhamento entre os cilindros sejam a mesma, considerando baixas velocidades angulares do rotor (Instruction Manual RheoStress 1, 2003). Considerando-se estas relações, a Equação 23 terá o mesmo resultado ao se utilizar os pares R_4 e R_3 ou R_2 e R_1 para R_a e R_i , respectivamente.

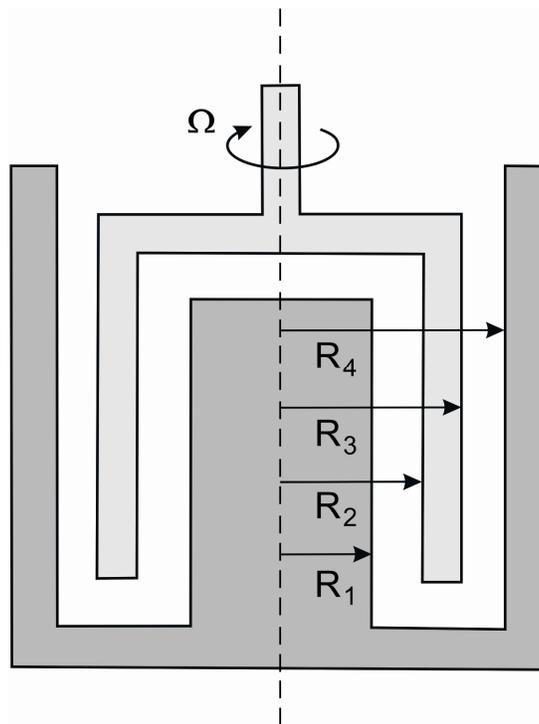


Figura 37. Corte longitudinal da geometria “double gap”, com os respectivos raios indicados.

No sistema “double gap”, as amostras são localizadas entre duas superfícies rigidamente interconectadas e coaxiais com simetria cilíndrica, e que permanece estacionário (estator). Um tubo coaxial (rotor) de paredes muito finas está localizado entre estas duas superfícies cilíndricas (representado esquematicamente na Figura 38). O rotor pode rodar sobre o eixo do recipiente da amostra com uma velocidade angular selecionada (Ω) ou sofrer pequenos deslocamentos angulares harmônicos. A grande superfície de contato permite obter baixas medidas de tensão (Nakken *et al.*, 2001).

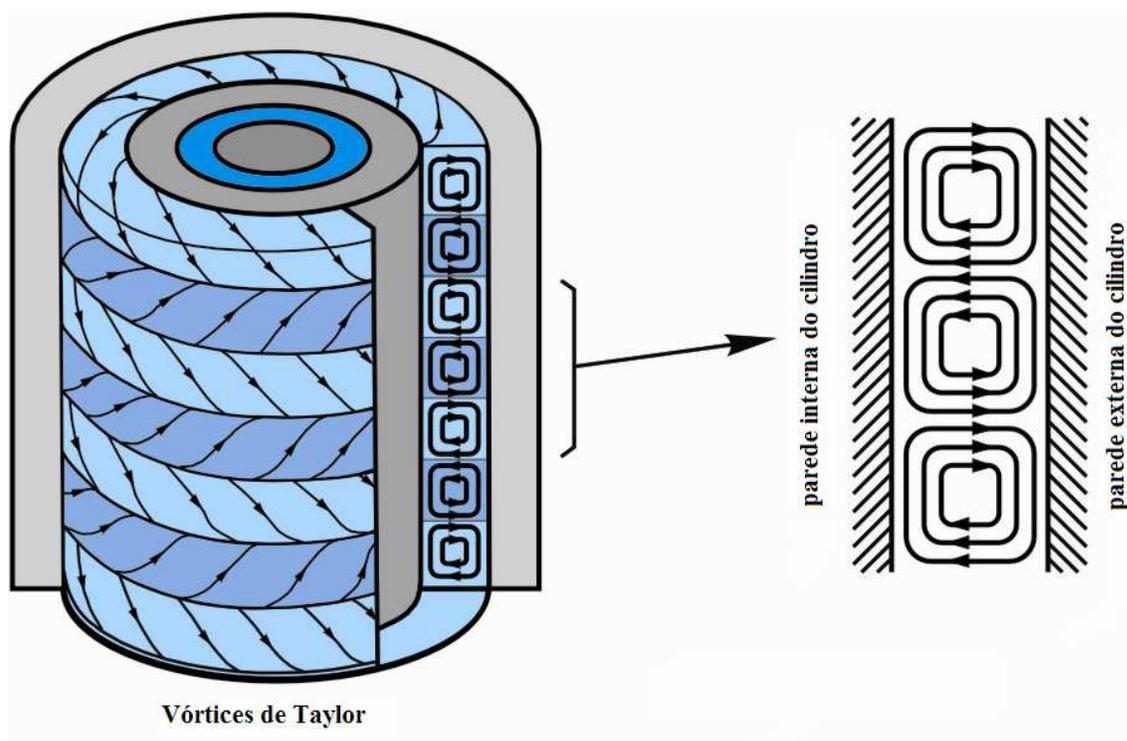


Figura 38. Representação esquemática do sistema “double gap”. O rotor está representado entre as duas superfícies líquidas (azuis), o estator é o cilindro maciço mais interno conectado a superfície mais externa. No detalhe, os vórtices de Taylor formados (adaptado de J. Nijman, Taylor vórtices in concentric cylinder systems, nota técnica de Thermo Fischer Scientific).

Devido à força centrífuga, há diferenças entre os campos de fluxo do fluido das partes da amostra localizadas no lado interno e externo do rotor.

Na parte da amostra localizada no lado interno do rotor, o campo de fluxo em baixas velocidades angulares é laminar e é denominado como fluxo Couette. A força centrífuga associada com a rotação do fluido contribui para a estabilização do campo de fluxo, mas este se torna instável quando Re excede 50000 (Macosko, 1994; Nakken *et al.*, 2001).

$$Re = \rho v \frac{D}{\eta} > 50000 \quad (25)$$

Na parte da amostra localizada no lado externo do rotor, o campo de fluxo do fluido, em baixa velocidade angular, é denominada de fluxo Searle. Nesta parte da amostra, a força centrífuga, associada com a rotação do fluido, contribui para a desestabilização do campo de fluxo. Isto é causado devido às diferenças das forças centrífugas, que agem nas camadas do fluido próximas ao rotor, que são de maior velocidade do que aquelas próximas ao estator.

Desta forma, a transição do regime laminar ao turbulento ocorre através de fases distintas, quando a velocidade angular do rotor (Ω) é aumentada. O início da instabilidade dinâmica do fluido é denominado por instabilidade de Taylor. Esta instabilidade muda o campo de fluxo de laminar para um campo complexo, consistindo de pares de vórtices toroidais que se opõem ao fluxo (vórtices de Taylor), como pode ser observado na Figura 38 (Nakken *et al.*, 2001). Estes vórtices dissipam energia, resultando num aumento do torque (Macosko, 1994). As linhas de fluxo destes vórtices são na forma de hélices, com eixos envoltórios ao redor do cilindro. Para baixas velocidades angulares do rotor, o campo de fluxo local de cada vórtice é mais ou menos cilíndrico, e

o diâmetro do vórtice é igual a largura do “gap” entre a parede do estator e o lado externo do rotor (Figura 38) (Nakken *et al.*, 2001).

Os vórtices de Taylor (Taylor, 1936) surgem quando a velocidade angular do rotor excede um valor crítico (Ω_{crit}), dada pela relação:

$$\frac{\rho\Omega_{crit}}{\eta} = \left(\frac{\pi^4(\delta+1)F_0}{2(\delta-1)^3 R_3^4} \right)^{1/2} \quad (26)$$

onde R_3 é o raio do rotor e $\delta := R_4/R_3 = R_2/R_1$ (veja Figura 38) e F_0 (que é uma constante contendo as características geométricas do sensor) é definido por:

$$F_0 = \frac{1 - 0,652(\delta - 1)}{0,00056 + 0,0571[1 - 0,652(\delta - 1)]^2} \quad (27)$$

Para grandes velocidades angulares do rotor (altos $Re > 50000$), é formado um fluxo totalmente caótico (turbulento) em ambas as partes da amostra, localizadas do lado interno e externo do rotor (Groisman & Steinberg, 1996; Hoffmann *et al.*, 2004). Na parte externa do cilindro interno o regime torna-se turbulento para Re maiores que 300 (Goodwin & Hughes, 2000).

Na curva de fluxo (Figura 39) podem ser observados os limites das regiões descritas acima.

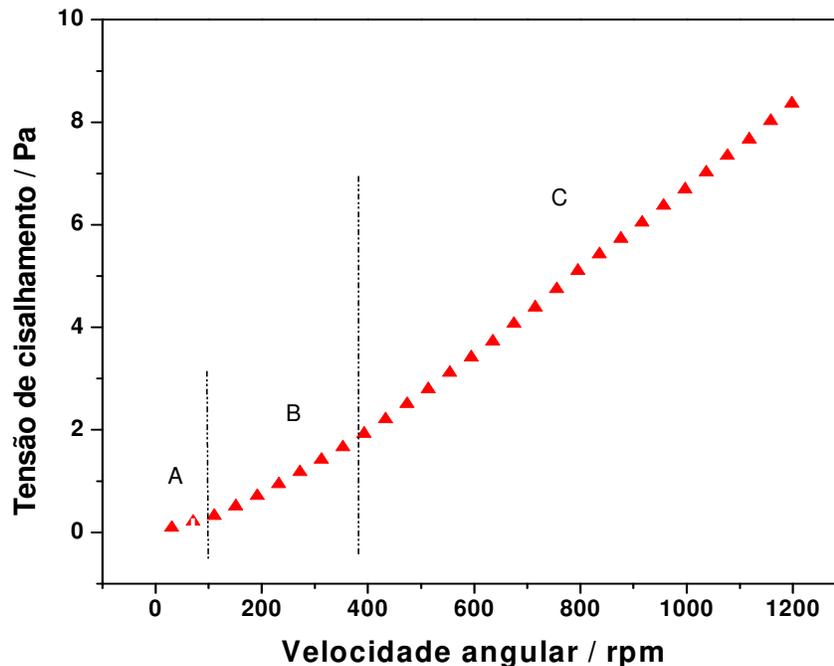


Figura 39. Curva de fluxo para água: a região A representa o regime laminar, a região B representa a região de transição (vórtices de Taylor) e a região C é o regime turbulento.

O reômetro pode ser utilizado para medidas da magnitude da RA, pois em regimes turbulentos formam-se vórtices (como descritos anteriormente na apresentação da Teoria Elástica), e a interação com as cadeias poliméricas, modifica o desenvolvimento dos mesmos (Pipe & Monkewitz, 2006). O resultado é o menor esforço (torque) feito pelo rotor para manter uma mesma velocidade angular na solução polimérica, em relação ao torque aplicado ao solvente puro.

A magnitude da redução de atrito hidrodinâmico (RA), pode ser determinada em qualquer nível de turbulência, dentro da faixa operacional do reômetro, usando a Equação 28 (Choi *et al.*, 1999).

$$\%RA = \left(\frac{\tau_s - \tau_p}{\tau_s} \right) \times 100 \quad (28)$$

onde τ_s e τ_p são as tensões de cisalhamento do solvente puro e da solução polimérica, respectivamente.

Pela Equação 28, nota-se que a porcentagem de RA está diretamente relacionada com a diferença no esforço aplicado pelo reômetro para a solução polimérica e para o solvente puro, em certa taxa de deformação. Se a solução polimérica for mantida sobre cisalhamento intenso, a diferença entre os esforços (Equação 28) pode diminuir, pois o polímero pode sofrer degradação mecânica, com redução da sua massa molecular média. Numerosos estudos sobre a degradação mecânica de soluções poliméricas têm sido feitos, mas os resultados não são claramente interpretados (Kim *et al.*, 2000). Por serem os mais eficientes redutores de atrito, a degradação mecânica de soluções de PEO e PAM tem sido estudada e comparada em termos de estrutura do polímero e intensidade do fluxo (Kenis, 1971; Choi *et al.*, 2000; Cowan *et al.*, 2001; Vanapalli *et al.*, 2006). Embora alguns desses autores concluíssem que PAM é mais estável do que PEO, diversos aspectos não são ainda claros. Considerando a elevada sensibilidade do reômetro com o acessório “double gap”, este foi usado para estudar aspectos qualitativos previstos pela Teoria Elástica, e também para investigar a cinética de degradação mecânica de soluções aquosas diluídas.

3.2) Procedimento Experimental

3.2.1) Materiais e Métodos

Os materiais utilizados e o método de preparação das soluções utilizadas estão descritos no Capítulo 2, itens 2.2.1 e 2.2.2.A.

Para avaliar o efeito de solvente sobre a cadeia polimérica, as soluções destas foram preparadas em solução de K_2SO_4 (Carlo Erba).

3.2.2) Medidas Reológicas

O reômetro RheoStress 1 (Haake Instruments) foi utilizado para as medidas reológicas (curvas de fluxo e estudos de degradação), utilizando como acessório o sistema de cilindros concêntricos tipo “double gap” (modelo DG 43 Ti) (cela de Taylor-Couette), cujas medidas são: altura do rotor ativo, $H = 55,00$ mm e de raios $R_1 = 17,75$ mm, $R_2 = 18,35$ mm, $R_3 = 20,99$ mm e $R_4 = 21,70$ mm (Figura 40.b). Nesta geometria, o porta amostra permanece estacionário, enquanto o cilindro interno gira sobre a amostra.

Em todos os experimentos, o volume de amostra líquida utilizado foi de 11,5 mL (definido pelo acessório) e a temperatura do sistema foi mantida constante ($25,00 \pm 0,01$ °C) por um banho termostático (Haake DC 30) acoplado ao reômetro, exceto nos experimentos em que a temperatura foi a variável.

Nas curvas de fluxo, a velocidade angular foi variada de 0 a 1200 rpm. Durante os experimentos de degradação mecânica, a velocidade angular foi mantida constante numa dada rotação por um determinado tempo, e a tensão de cisalhamento das soluções foram medidas simultaneamente. Pelo tempo de duração e pela elevada taxa de deformação, nestes experimentos a temperatura

das amostras sofreu um aumento típico de 0,5 °C, devido ao calor gerado pelo atrito do líquido.

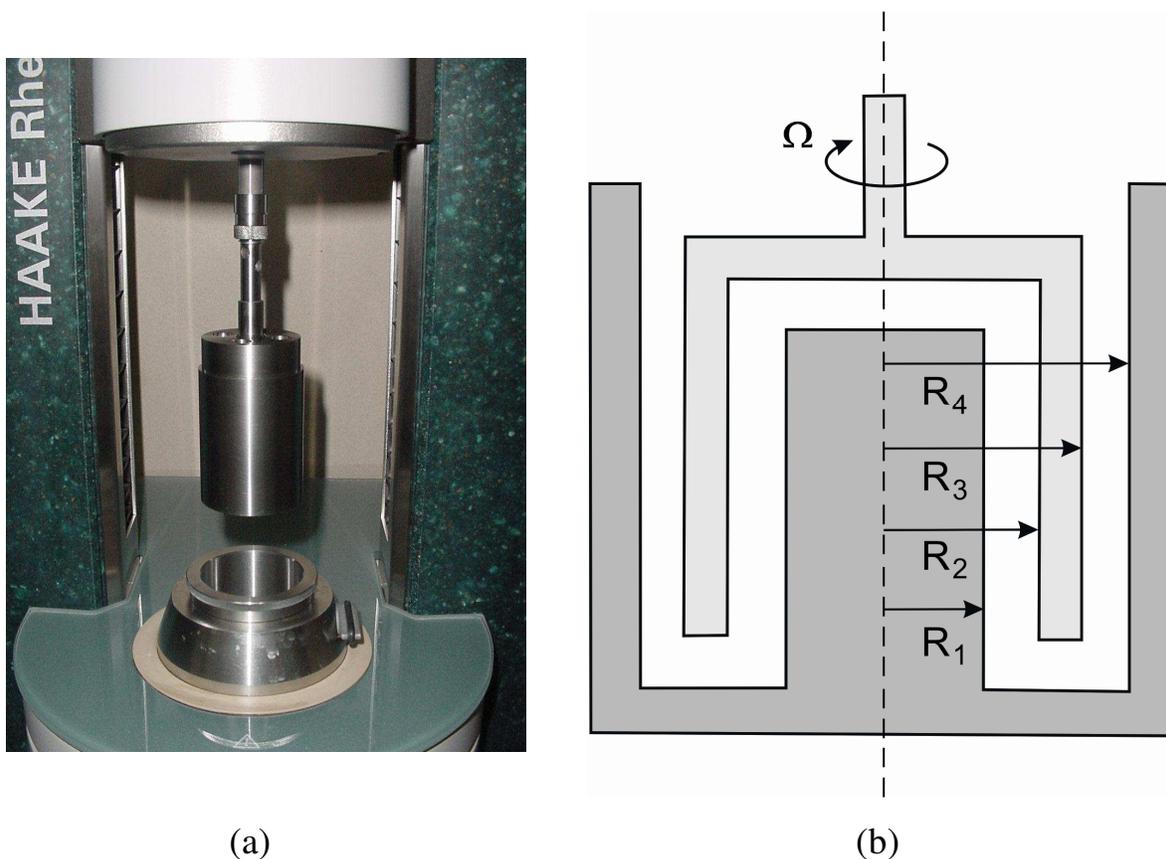


Figura 40. a) Fotografia do reômetro e do acessório utilizado; b) Ilustração esquemática do sistema “double gap” com simetria axial. O recipiente contendo a amostra é estacionário, enquanto o fino tubo cilíndrico colocado no líquido pode rodar sobre o eixo de simetria cilíndrica.

3.3) Resultados e Discussões

3.3.1) Reprodutibilidade do Sistema

Segundo Nakken e colaboradores (2001), a boa precisão das medidas (cerca de 2,5%) obtidas no reômetro rotacional, faz essa técnica ser atraente em termos de pequenas diferenças de torque e deformação aplicadas. Para avaliar a reprodutibilidade das medidas no reômetro, foram feitos estudos com

água e soluções de PAM 2 ppm, preparadas em dias diferentes, e as curvas de fluxo também obtidas em dias diferentes (Figura 41).

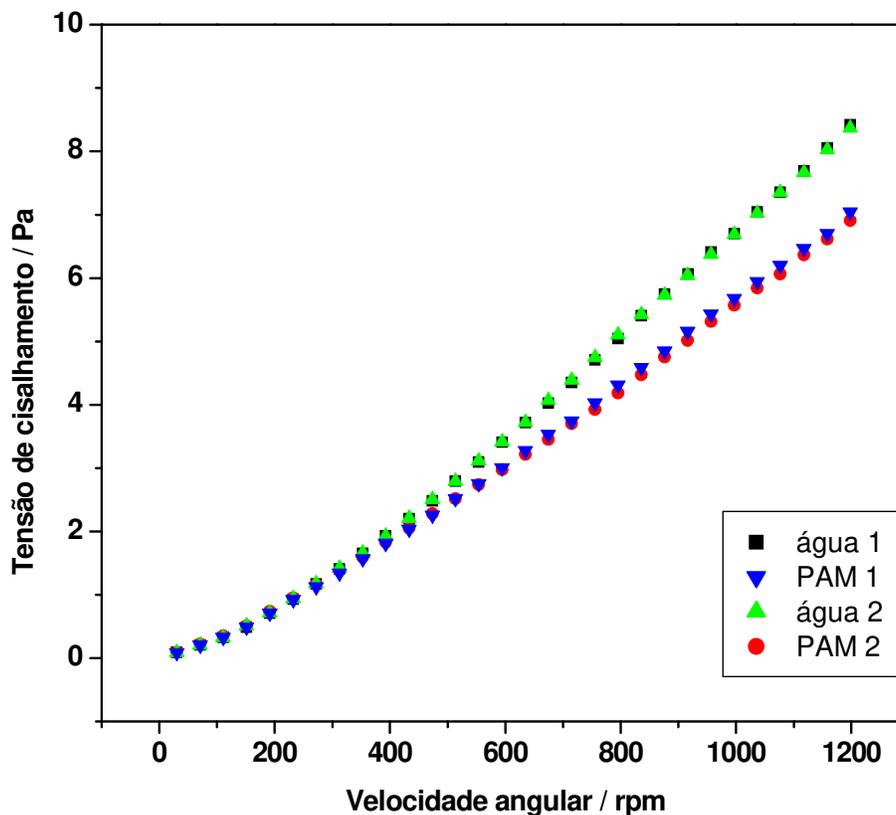


Figura 41. Curva de fluxo para água e soluções de PAM 5×10^6 g mol⁻¹, 2 ppm, T = 25°C.

A boa reprodutibilidade das medidas pode ser verificada na sobreposição das curvas para um mesmo sistema. A diferença de tensão de cisalhamento nas curvas referentes à solução polimérica, corresponde a uma diferença de cerca de 2%, próximo ao relatado por Nakken e colaboradores (2001). As condições bem definidas mantidas pelo equipamento, como a velocidade angular, gera uma situação de vórtices bem definida, resultando na boa reprodutibilidade das medidas.

Ainda sobre a Figura 41, algumas considerações podem ser feitas. Observa-se que, para baixas velocidades angulares (menores que 150 rpm), a tensão de cisalhamento varia linearmente com a velocidade angular, para água, por ser um fluido Newtoniano e, para as soluções poliméricas, que, por estarem muito diluídas, se comportam como fluidos Newtonianos, caracterizando então a região laminar. Isto fica mais evidente num gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento (derivada da velocidade angular) nessa região (Figura 42). Abaixo de 500 s^{-1} a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento para a água e soluções poliméricas, caracterizando a região laminar. Acima desta taxa de cisalhamento, este comportamento é perdido com a entrada do regime turbulento, em que a presença de vórtices acarreta num aumento da resistência ao escoamento, resultando numa viscosidade aparente maior.

Em torno de 200 rpm (Figura 41), a tensão de cisalhamento para todos os sistemas estudados aumenta em função da velocidade angular, e isto ocorre devido a formação dos vórtices de Taylor, que causam resistência ao escoamento, dissipando energia. Porém, os vórtices de Taylor são estruturas macroscópicas, organizadas, onde o redutor de atrito não atua, como pode ser observado pela sobreposição das curvas da água e solução de PAM. Para velocidades angulares de até 400 rpm, as curvas para a água e para as soluções poliméricas se sobrepõem, ou seja, apesar do regime de fluxo ser transitório, de laminar para turbulento, o torque aplicado pelo reômetro ainda não é suficiente para estender as cadeias poliméricas. Acima de 400 rpm, a tensão de cisalhamento medida para as soluções poliméricas tem uma discreta diminuição em relação à da água pura, sendo que a diferença aumenta à medida que a velocidade angular também aumenta. Isto significa que, para as soluções poliméricas, o torque requerido para manter o rotor numa dada

velocidade angular é menor. Esta diminuição é resultado do efeito de RA, que no exemplo apresentado nas Figuras 41 e 42, é de cerca de 16% quando $\Omega = 1200$ rpm.

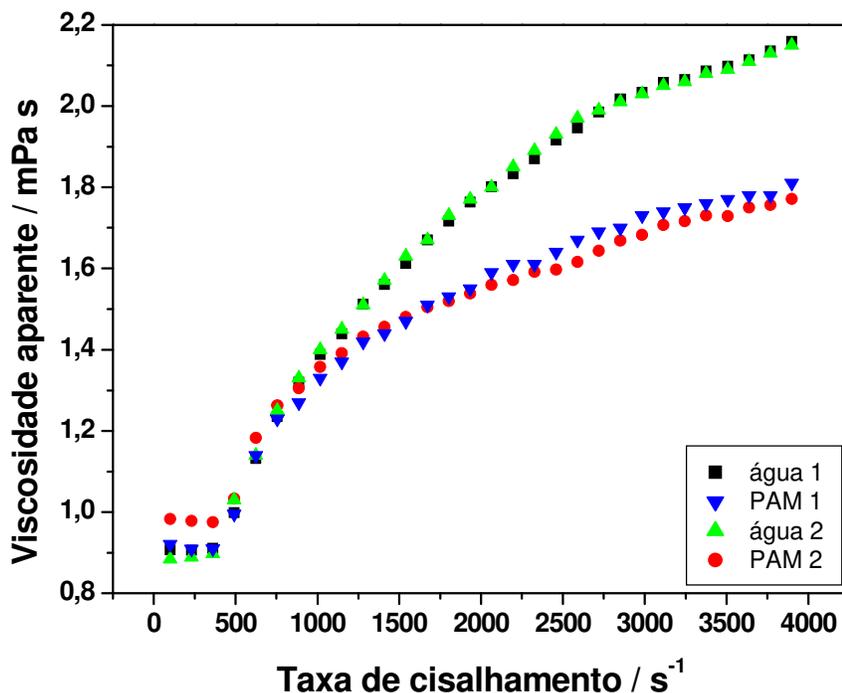


Figura 42. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para água e soluções de PAM 5×10^6 g mol⁻¹, 2 ppm, T = 25°C.

Microscopicamente, com o aumento da velocidade angular no reômetro, populações de vórtices são geradas e crescem com determinada frequência, segundo a Teoria Elástica de De Gennes. A interação das cadeias com os vórtices resulta na absorção elástica da energia destes. Nesta situação, as macromoléculas apresentam elevado grau de orientação, caracterizadas pela viscosidade alongacional, resultando em menor perda de energia durante a rotação do reômetro, e conseqüentemente, reduzindo o atrito.

A eficácia da interação polímero-vórtice depende de fatores como tipo de polímero, massa molecular média, concentração e temperatura do sistema, pois tais variáveis estão intrinsecamente relacionadas ao raio de giração do polímero e portanto, da densidade dos segmentos poliméricos, para agir sobre uma população de vórtices.

3.3.2) Efeito de Concentração e Massa Molecular de Sistemas Flexíveis sobre a RA

A Teoria de De Gennes indica que os vórtices possuem uma distribuição de tamanho e frequência (com que são formados), e para que o efeito da RA seja maximizado, é necessário analisar algumas variáveis como massa molecular média e concentração do polímero. Os estudos apresentados aqui foram feitos para dois polímeros bastante flexíveis e de mesma massa molecular média ($5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$): PAM e PEO.

3.3.2.A) Concentração: PAM

Na Figura 43 pode-se observar os resultados obtidos em função da tensão de cisalhamento, com a respectiva porcentagem de RA, nos intervalos de concentração de 0 a 14 ppm para PAM, na velocidade angular máxima de 1200 rpm, correspondente a situação de maior turbulência (que pode ser gerada no reômetro utilizado). No Apêndice 01 estão as curvas de fluxo para todas as concentrações de PAM no intervalo de 0 a 1200 rpm.

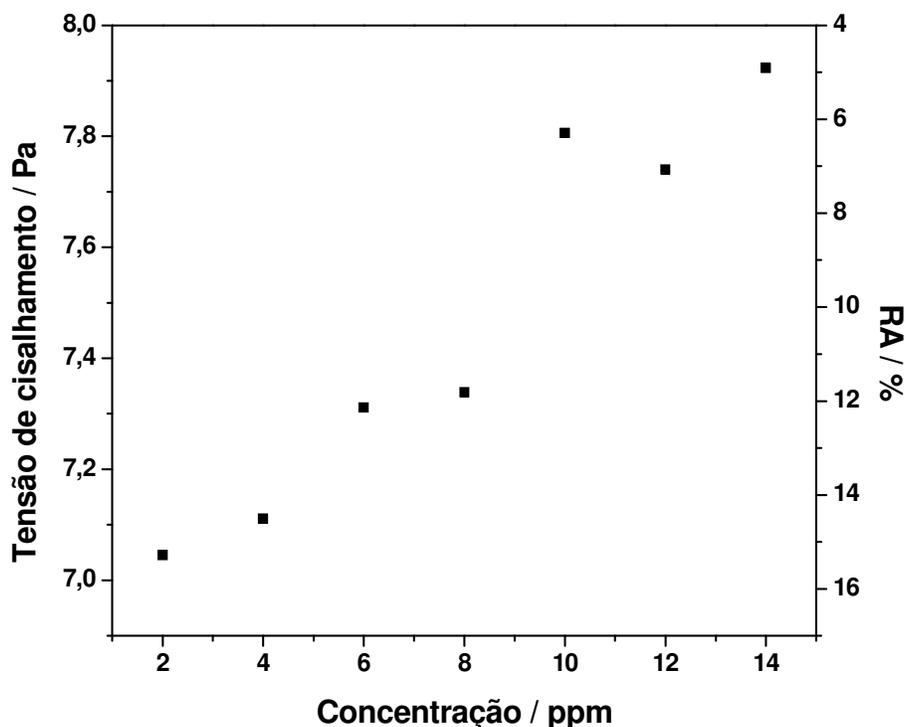


Figura 43. Tensão de cisalhamento em função da concentração de PAM 5×10^6 g mol⁻¹, T = 25°C. A porcentagem de RA também está indicada no eixo oposto.

A máxima RA para PAM é atingida em 2 ppm, que é a mesma concentração em que foi obtido a máxima RA nos experimentos de “splash” (veja Figura 29). Após esta concentração, a RA começa a diminuir devido ao aumento considerável da viscosidade de cisalhamento das soluções poliméricas, que causam uma resistência adicional ao movimento rotacional do rotor.

O índice de RA para a solução de PAM 2 ppm na velocidade angular de 1200 rpm é de 16%. Na literatura, (Cowan *et al.*, 2001) em medidas feitas num reômetro de fluxo (tubo capilar), esse índice é de 40%, e em experimentos de impacto de gotas (“splash”) é de 55% (Bizotto, 2004). Essa

diferença nos índices de RA se deve provavelmente a taxa de deformação que está sendo imposta à solução: no “splash”, a taxa estimada é de cerca de 7000 s^{-1} (Sabadini & Alkschbirs, 2004), enquanto que no reômetro a taxa máxima é de 3900 s^{-1} , correspondente a velocidade angular de 1200 rpm. Além disso, deve-se considerar a diferença do fluxo gerado: enquanto que no jato Rayleigh o fluxo é quase que puramente alongacional, e sem efeitos de parede, no reômetro o fluxo é de cisalhamento. Isto também deve ser considerado para explicar as diferenças obtidas na RA para os outros sistemas estudados, como será visto a seguir.

3.3.2.B) Concentração e Massa Molecular Média: PEO

De acordo com a Teoria Elástica de De Gennes, para que ocorra a RA é necessária certa correlação com a frequência de estiramento da cadeia polimérica (dada pelo inverso do tempo de relaxação), portanto com a massa molecular média do polímero, e com o tamanho e frequência com que os vórtices são formados.

Foram feitos estudos com soluções de PEO numa ampla faixa de massa molecular média em concentrações de 0 a 100 ppm (Figura 44). Os estudos correspondem à tensão de cisalhamento necessária para manter a velocidade de rotação do rotor constante em 1200 rpm. No Apêndice 02 estão as curvas de fluxo para todas as massas moleculares e concentrações de PEO no intervalo de 0 a 1200 rpm.

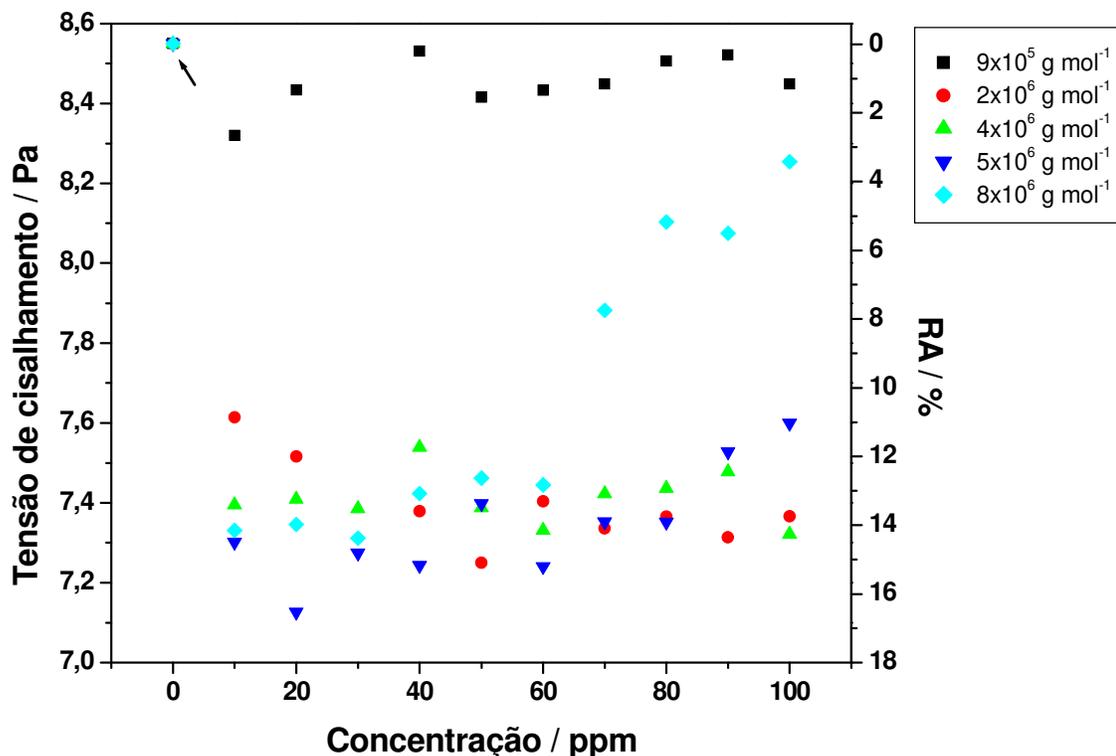


Figura 44. Tensão de cisalhamento (em $\Omega = 1200 \text{ rpm}$) em função da concentração de PEO de diferentes massas moleculares médias, $T = 25^\circ\text{C}$.. A porcentagem de RA também está indicada no eixo oposto. Também está indicada pela seta a tensão de cisalhamento para a água pura.

Com relação ao tamanho da cadeia polimérica, que está diretamente relacionada com a massa molecular média, pode-se observar que, com exceção do PEO $9 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, todos os outros polímeros estudados agem de forma significativa na RA (entre 12 e 16%), ou seja, é necessária uma tensão de cisalhamento mais baixa para estas soluções poliméricas manterem uma mesma rotação do rotor, devido a absorção de energia dos vórtices gerados, diminuindo a turbulência. Para as outras massas moleculares estudadas, não há

uma dependência pronunciada da RA com a concentração do polímero, pois as soluções de PEO tem baixa viscosidade de cisalhamento, acarretando em baixa dissipação de energia viscosa. Porém, para PEO 8×10^6 g mol⁻¹ a eficácia da RA é diminuída a partir de 70 ppm, devido ao aumento significativo da viscosidade de cisalhamento para concentrações maiores.

Nas condições experimentais estudadas, a combinação que produz maior índice de RA é a solução de PEO 5×10^6 g mol⁻¹ na concentração de 20 ppm (em torno de 17%), assim como nos resultados obtidos com o “splash”. Porém, a máxima RA obtida com esta técnica é de 55%, sendo que tal diferença pode ser explicada pelos motivos já expostos no item 3.3.2.A, em termos de taxa de cisalhamento e tipo de fluxo.

Considerando a Teoria Elástica de De Gennes, a ineficácia do PEO 9×10^5 g mol⁻¹, pode estar associada com o pequeno tamanho deste polímero, cuja frequência de estiramento não satisfaz a frequência de desenvolvimento dos vórtices, não impede o truncamento da cascata dos mesmos.

Foram feitos estudos em concentrações inferiores a 10 ppm para soluções de PEO 4 e 5×10^6 g mol⁻¹ (Figura 45). Observa-se um comportamento bastante parecido para ambos os polímeros, atingindo um máximo de RA em torno de 10 ppm (concentrações levemente maiores são requeridas para o PEO 5×10^6 g mol⁻¹ para obter a mesma intensidade de redução de atrito), o que indica que nestas condições de massa molecular média e concentração, pode-se ter atingido a saturação no desenvolvimento e aniquilação dos vórtices.

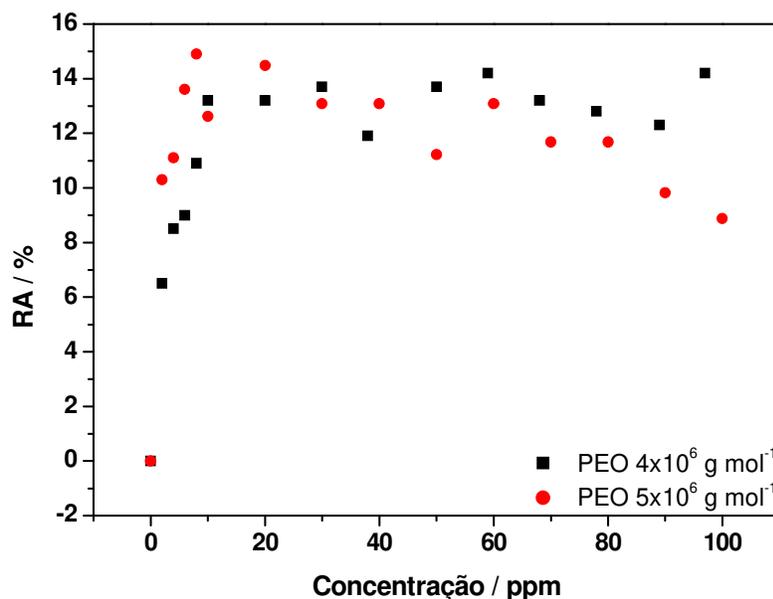


Figura 45. Porcentagem de RA em função da concentração para PEO 4 e $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Ainda sobre a Teoria Elástica de De Gennes, o início do efeito da RA, ou seja, o “onset point” é dependente do tamanho da cadeia polimérica, como pode ser visto na Figura 46. Para soluções diluídas de concentração 10 ppm, cujas viscosidades de cisalhamento são muito próximas, e, portanto, em situações de intensidade de turbulência muito próximas (mesmo Re), o efeito de RA se inicia em velocidades angulares mais altas para as menores cadeias. Este resultado pode ser interpretado considerando a Teoria Elástica. De acordo com o modelo de Rouse-Zimm, as cadeias poliméricas de maior massa molecular média têm menor frequência de estiramento. Em baixas velocidades angulares, a frequência de formação (desenvolvimento) dos vórtices também é menor em relação a velocidades angulares maiores. Uma vez que a Teoria

Elástica prevê que o efeito de RA se inicia quando as duas frequências (de estiramento das cadeias e de aparecimento de vórtices) se tornam próximas, o resultado obtido está em pleno acordo com a teoria.

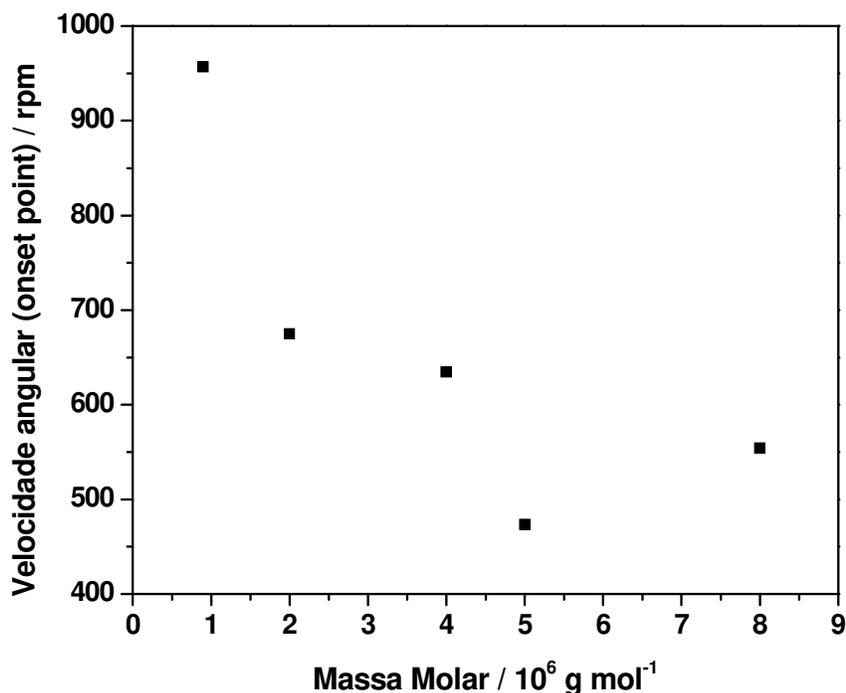


Figura 46. Velocidade angular no “onset point” em função da massa molecular média de PEO para a concentração fixa de 10 ppm, $T = 25^\circ\text{C}$.

Ao analisar o resultado anterior, deve-se destacar que foi assumido que as viscosidades das soluções de PEO de mesma massa molecular média, em 10 ppm, têm a mesma viscosidade de cisalhamento. Intrinsecamente, isto não é verdadeiro, isto é, sempre haverá certa diferença entre a viscosidade da solução polimérica e a do solvente puro, e a diferença tende a aumentar na medida em que a massa molecular média do polímero aumenta. Foram feitos

experimentos em que se utilizou uma solução de glicerina (9 %), na tentativa de eliminar a diferença de viscosidade entre a solução polimérica (PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm) e o solvente sem o polímero (água + glicerina). Os resultados estão apresentados na Figura 47.

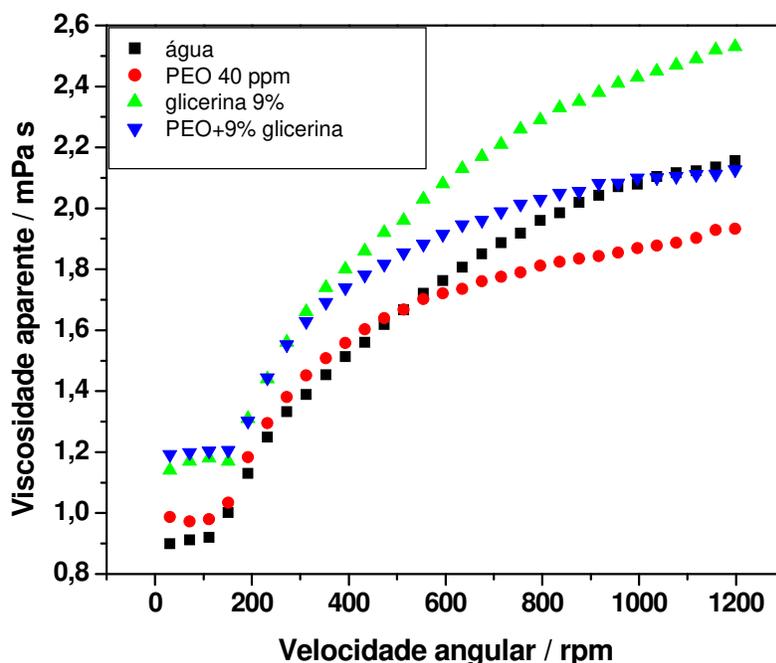


Figura 47. Viscosidade aparente em função da velocidade angular para água, PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm, solução aquosa de glicerina 9% e PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm em solução de glicerina 9%, T = 25°C.

Primeiramente, a diferença de viscosidade (regime de escoamento laminar, entre 0 e 152 rpm) entre o solvente e a solução polimérica diminuiu, quando solução aquosa de glicerina 9% foi usada (em relação à diferença com água pura). Para nossa surpresa, a área correspondente a diferença entre as curvas de fluxo da solução e do solvente, é maior para o sistema água +

glicerina, que é mais viscoso, e, portanto correspondendo a um Re menor. A porcentagem de RA, a 1200 rpm sem glicerina, foi de 10%, enquanto que com glicerina foi de 16%. Pode-se observar que para a solução de glicerina, houve uma ligeira extensão da região laminar, e que nesta região, a diferença entre a curva de fluxo para água e para a solução polimérica, foi praticamente anulada ao se utilizar solução de glicerina 9% como solvente. Aparentemente, se as curvas de fluxo para água e água e PEO forem também sobrepostas, a diferença entre os pares (com e sem glicerina) continua maior para o sistema água + glicerina. Ainda não temos uma explicação plausível para este efeito. Em outras palavras, porquê razão o efeito redutor de atrito é maior em um sistema mais viscoso, pois, se cisalhado em certa velocidade angular que um fluido menos viscoso, terá menor número de Reynolds, e portanto, o fluxo será menos turbulento.

3.3.2.C) Efeito de Concentração: PEO x PAM

Pode-se fazer uma comparação entre os resultados obtidos com PEO e aqueles obtidos com PAM, ambos os polímeros com massa molecular média igual a $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Os dois polímeros são bastante flexíveis, possuem a mesma massa molecular média e aproximadamente o mesmo tamanho de cadeia, se completamente esticados. No entanto, a PAM produz máxima RA em 2 ppm, enquanto que para PEO são necessários 20 ppm para produzir o mesmo efeito. A capacidade de RA de uma cadeia polimérica tem sido relacionada a sua viscosidade intrínseca, ou seja, maior RA é obtida com polímeros de maior viscosidade intrínseca (ou maior tamanho de cadeia em solução) (Choi *et al.*, 2000). A diferença entre as concentrações dos dois polímeros, que produzem máxima redução de atrito, pode ser explicada pelo

fato da PAM ter uma viscosidade intrínseca maior do que do PEO (116 dL g⁻¹ e 3 dL g⁻¹, respectivamente). Assim, a fração volumétrica da PAM é menor do que de PEO; ou seja, o raio efetivo da PAM é maior do que do PEO, pois está mais expandida em água. O raio efetivo (R_{eff}), que considera o novelo polimérico na sua forma esférica e engloba o solvente, é diretamente proporcional à viscosidade intrínseca, através da seguinte relação (Lucas *et al.*, 2001):

$$[\eta] \propto \frac{R_{eff}^3}{MM} \quad (29)$$

Assim, pode-se pensar que é necessária menor quantidade de cadeias poliméricas de PAM do que de PEO para interagir com uma mesma densidade de vórtices (veja Figura 30), como já discutido no item 2.3.4.

Ao se comparar a Figura 48 com a Figura 29, observa-se um comportamento similar de ambos os polímeros em função da concentração. Porém, as diferenças na porcentagem de RA entre as duas técnicas (“splash” e reometria) se devem as diferenças de fluxo desenvolvido, assim como as taxas de cisalhamento atingidas.

A concentração crítica de sobreposição das cadeias poliméricas, c^* , pode ser estimada da relação $c^*[\eta] = 1$, sendo que com os valores de viscosidade intrínseca medidos para PEO e PAM, a c^* é de aproximadamente 86 ppm e 3330 ppm, respectivamente. Isto indica que a concentração, onde a máxima RA foi atingida, é menor do que c^* , significando que o efeito de RA está associado com a alongação de cadeias isoladas para ambos os polímeros.

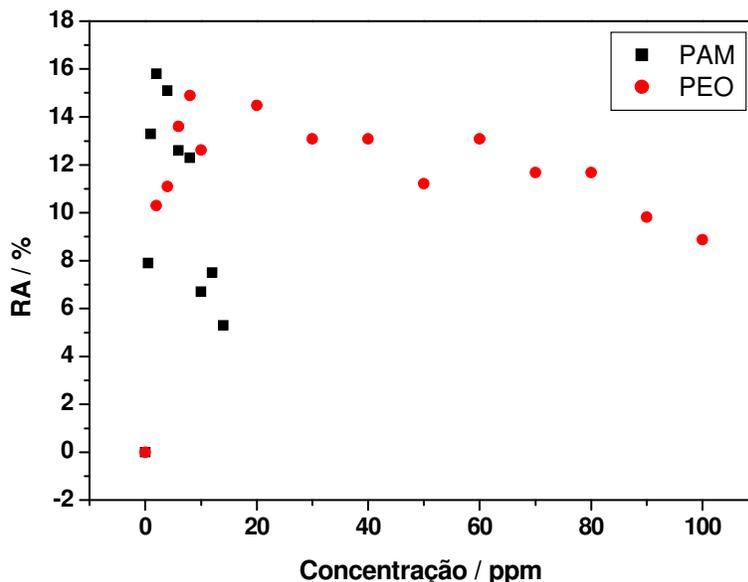


Figura 48. Porcentagem de RA em função da concentração para PEO e PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

3.3.3) Efeito de Temperatura em Sistemas Flexíveis sobre a RA

As viscosidades do solvente e das soluções poliméricas são diretamente afetadas pela temperatura, alterando dessa forma todo regime de fluxo. Com o aumento da temperatura, a viscosidade do sistema diminui e a região turbulenta se inicia em velocidades angulares menores devido ao aumento da fluidez do sistema.

O efeito da temperatura foi estudado para soluções de PAM, 2 ppm e PEO 20 ppm, ambos $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, sendo que os índices de RA obtidos estão indicados na Tabela 3. Nas temperaturas estudadas, o efeito da degradação térmica é desprezível dentro do tempo de medida.

Tabela 3. Redução de atrito hidrodinâmico (RA) para soluções de PEO e PAM em função da temperatura na máxima turbulência produzida pelo reômetro (1200 rpm).

Sistema	Temperatura / °C			
	15	25	35	45
	RA / %			
PEO	14	13	14	14
PAM	13	16	18	14

Pode-se observar na Tabela 3 que os índices de redução de atrito medidos em 1200 rpm são pouco afetados pela variação da temperatura. A eficiência da PAM para reduzir o atrito hidrodinâmico aumenta ligeiramente para temperaturas maiores. Estas diferenças de comportamento podem ser atribuídas as características intrínsecas do polímero e sua interação com o solvente: as cadeias de PEO são mais solvatadas em temperaturas menores, enquanto que as cadeias de PAM são mais solvatadas em maiores temperaturas, além das cadeias de PEO apresentarem um pequeno caráter hidrofóbico.

3.3.4) Efeito de Concentração e Tamanho de Partículas em Sistemas Semi-Flexíveis e Rígidos sobre a RA

Assim como feito no “splash”, efeitos da flexibilidade do sistema coloidal sobre a RA também foram estudados no reômetro, utilizando PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm e dispersões de sílica 12 e 50 nm. Neste caso, os

experimentos são muito mais controlados (situação de vórtices bem definida) numa ampla faixa de concentração.

Nas Figura 49 e 50, pode-se observar os efeitos das partículas nas curvas reológicas numa ampla faixa de concentração para dispersões de sílica de diâmetros de 12 nm.

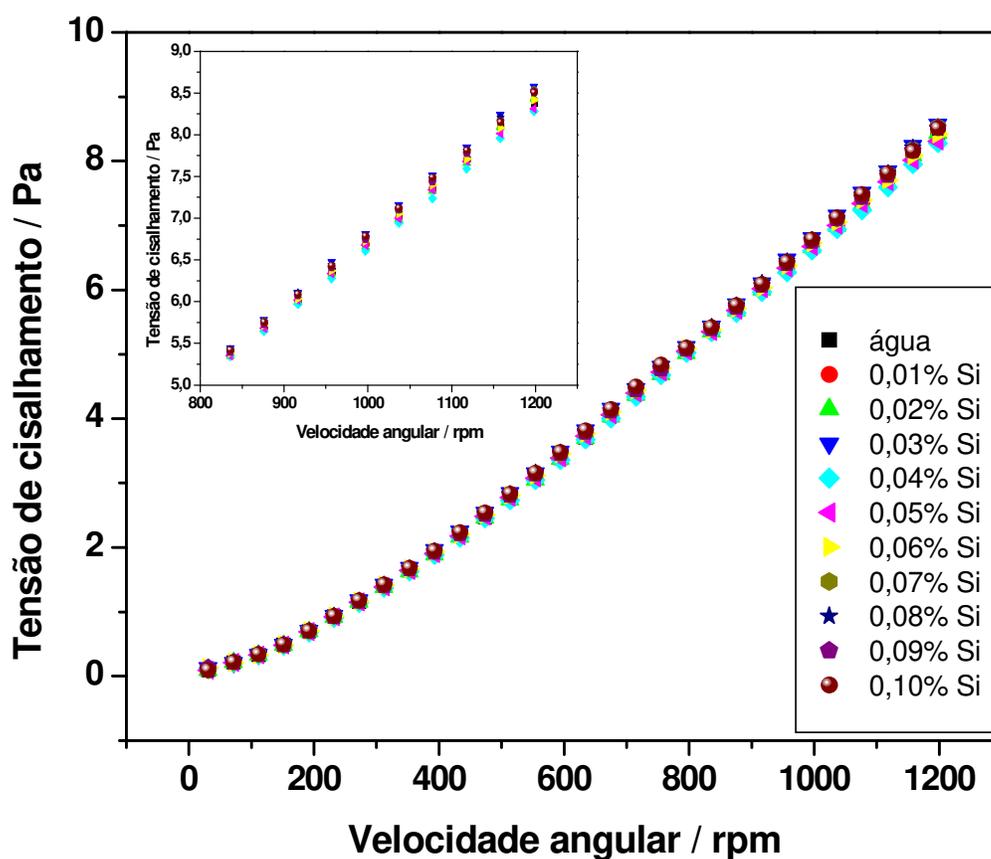


Figura 49. Curva de fluxo para dispersões coloidais de sílica 12 nm no intervalo de concentração 0,01 a 0,10 %, T = 25°C. O detalhe na figura é uma ampliação de parte da curva.

Aparentemente, na situação de máxima turbulência desenvolvida pelo reômetro, as partículas de sílica não produzem efeito da RA, pois as curvas de fluxo para as dispersões de menor concentração estão praticamente sobrepostas a da água (a pequena diminuição da tensão de cisalhamento está dentro do erro experimental de 2%), sendo que para as dispersões de maior concentração, as curvas estão deslocadas um pouco acima a da água, devido ao aumento da viscosidade de cisalhamento destas. Este efeito foi mais acentuado em intervalos de concentração maiores para as dispersões (Figura 50).

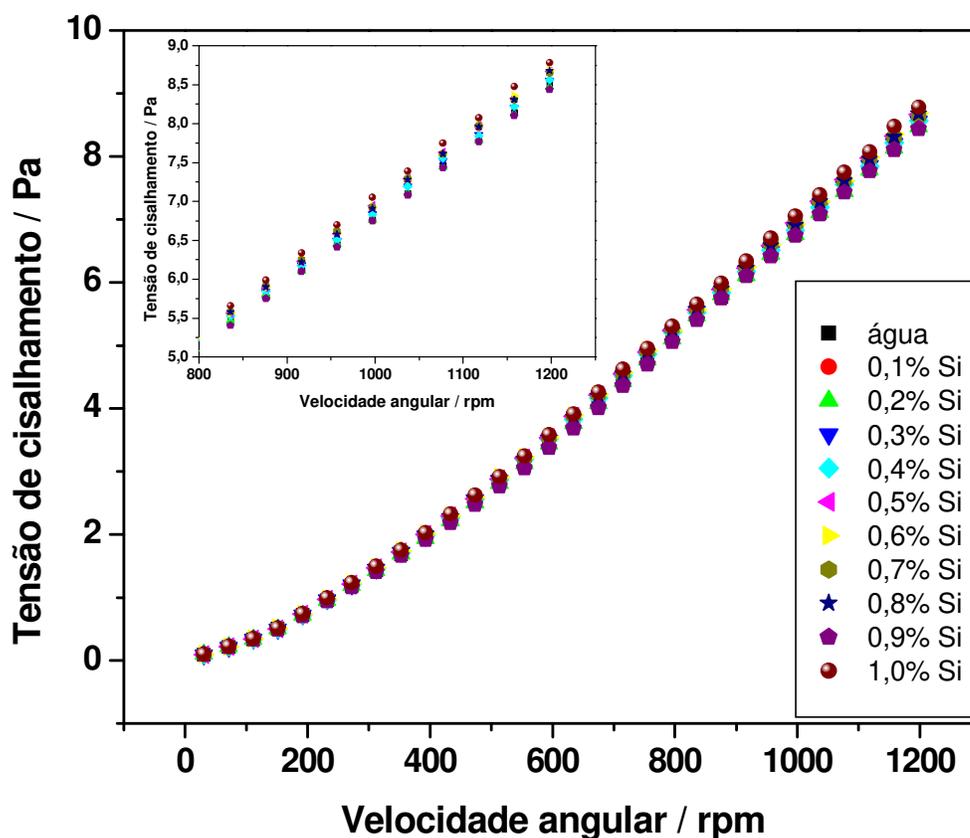


Figura 50. Curva de fluxo para dispersões coloidais de sílica 12 nm no intervalo de concentração 0,1 a 1,0 %, T = 25°C. O detalhe na figura é uma ampliação de parte da curva.

Um dos fatores que pode ter contribuído para a divergência entre estes resultados e os obtidos pelo “splash” (veja Figura 32) é, além da diferença na intensidade da turbulência gerada (maior no “splash”), a diferença no tipo de fluxo. No caso do “splash”, a porcentagem de RA foi baseada na extensão do jato Rayleigh, que é quase que puramente extensional. Os resultados com as partículas de sílica mostram que partículas rígidas, que podem apenas se orientar no escoamento, não atuam eficientemente como bons redutores de atrito. De acordo com este resultado, se considerarmos a Teoria Elástica, chegaremos a conclusão que o estiramento da partícula é a grande responsável pelo efeito de redução atrito hidrodinâmico. Comportamento semelhante foi observado para dispersões coloidais de sílica 50 nm (Figura 51).

Em relação à partícula, esta pode adquirir um caráter mais flexível, ao se adsorver um polímero sobre sua superfície, compondo então um sistema que chamaremos de semi-flexível. A parte flexível da partícula estaria relacionada com a camada hidrodinâmica, e a parte rígida pela partícula contendo as cadeias do polímero adsorvidas. Baseando-se nesta suposição, foram feitas curvas de fluxo para dispersões de sílica 12 nm adsorvida sobre PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm (mantido fixo), em diferentes intervalos de concentração de partícula (Figura 52). Para efeito de comparação com o sistema flexível, a curva de fluxo de PEO também está apresentada.

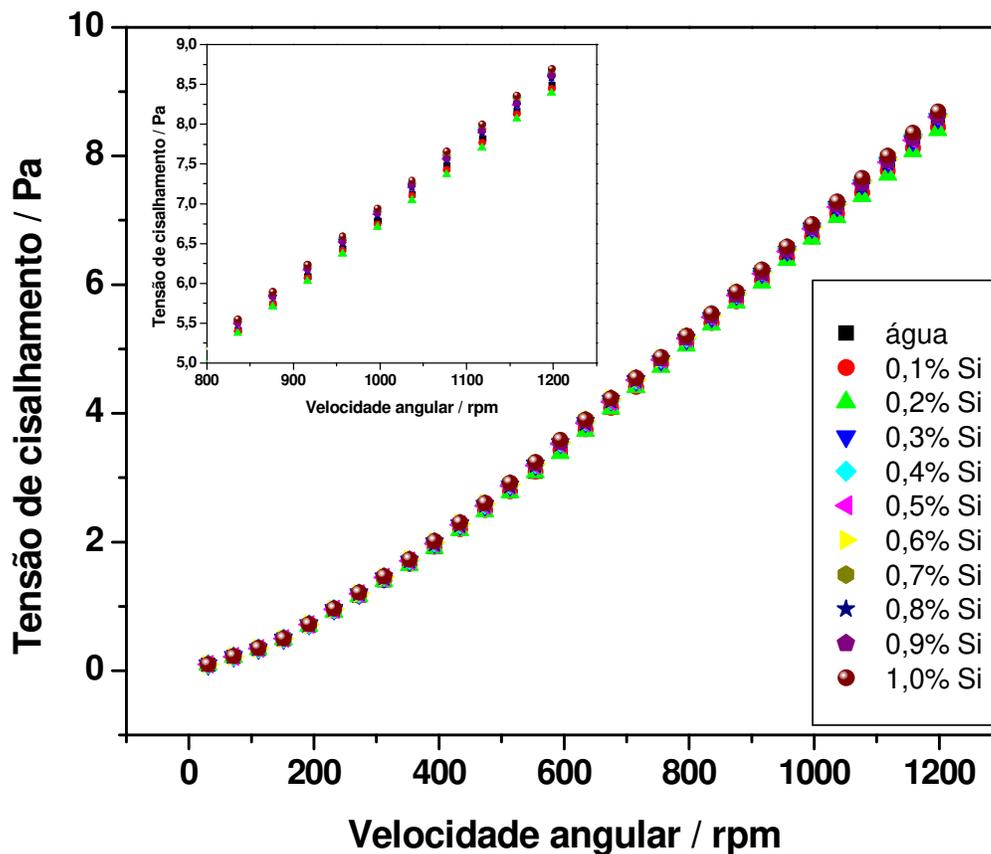


Figura 51. Curva de fluxo para dispersões coloidais de sílica 50 nm no intervalo de concentração 0,1 a 1,0 % T = 25°C. O detalhe na figura é uma ampliação de parte da curva.

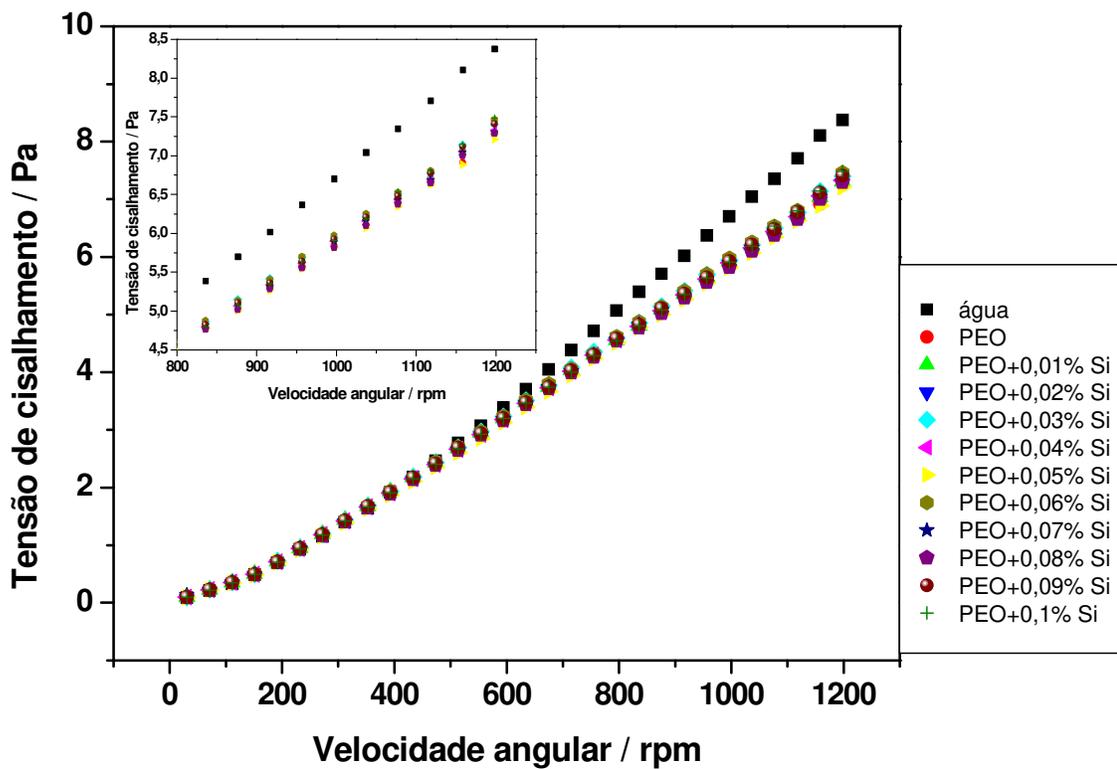


Figura 52. Curva de fluxo para soluções de PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 40 ppm, em dispersões coloidais de sílica 12 nm no intervalo de concentração 0,01 a 0,1 %, $T = 25^\circ\text{C}$. O detalhe na figura é uma ampliação de parte da curva.

Para baixas concentrações de sílica observa-se que não houve uma mudança significativa nas curvas de fluxo em relação ao sistema flexível, contendo somente PEO. Quando a concentração de sílica foi aumentada (Figura 53), houve uma acentuada queda da flexibilidade do sistema, dada pelo aumento da tensão de cisalhamento necessária para manter a rotação em 1200 rpm, se aproximando da curva de fluxo da água pura. Isto indica a diminuição da capacidade de interação das macromoléculas com os vórtices, que pode estar associado com a diminuição da camada hidrodinâmica devido à

adsorção do PEO sobre a partícula. Além do aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da concentração de sílica, o “onset point” aparentemente é deslocado para maiores valores de velocidade angular, retardando a entrada do regime turbulento.

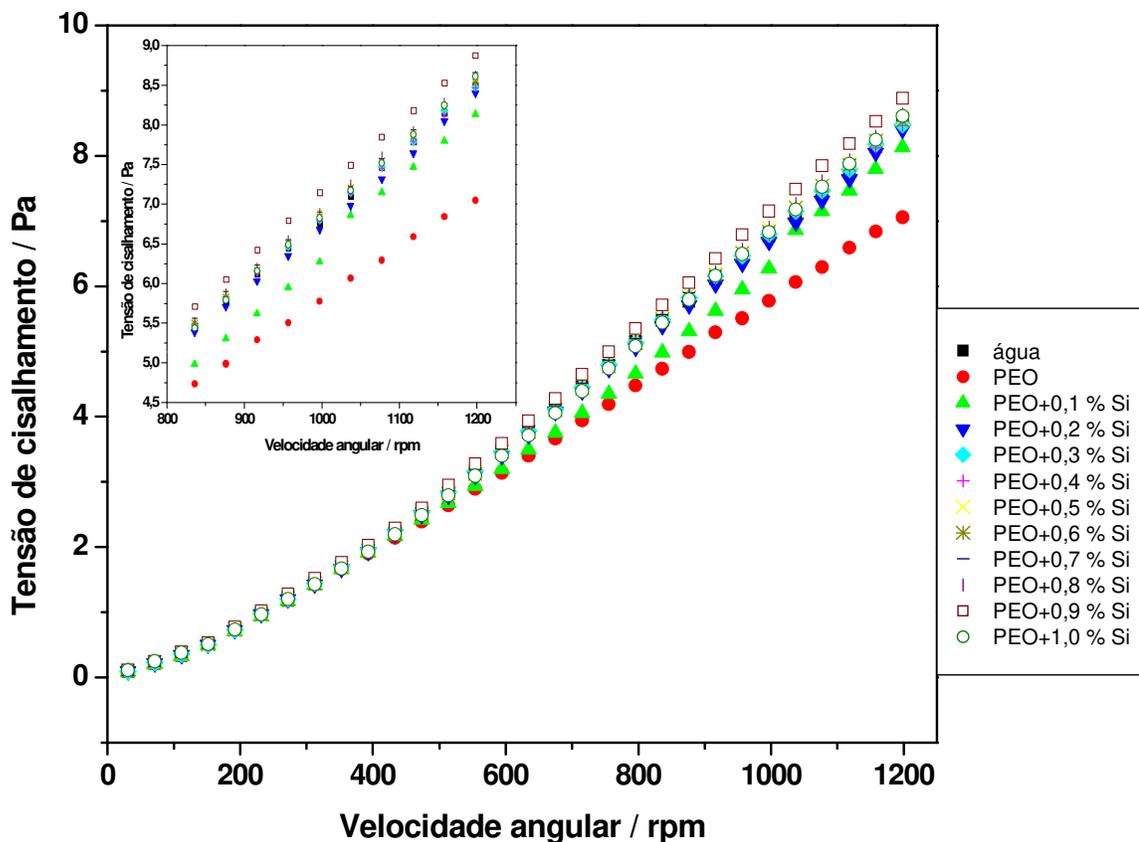


Figura 53. Curva de fluxo para soluções de PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 40 ppm, em dispersões coloidais de sílica 12 nm no intervalo de concentração 0,1 a 1,0 %, $T = 25^\circ\text{C}$. O detalhe na figura é uma ampliação de parte da curva.

Em relação ao “onset point”, como já foi anteriormente discutido para soluções de PEO com diferentes massas moleculares (item 3.3.2.B), pode-se concluir que a diminuição da camada hidrodinâmica, portanto da parte flexível

da partícula, faz com que o efeito de RA ocorra em velocidades angulares (frequências) maiores.

Estudos análogos aos realizados com sílica 12 nm foram feitos para dispersões de sílica 50 nm em diferentes concentrações (Figura 54).

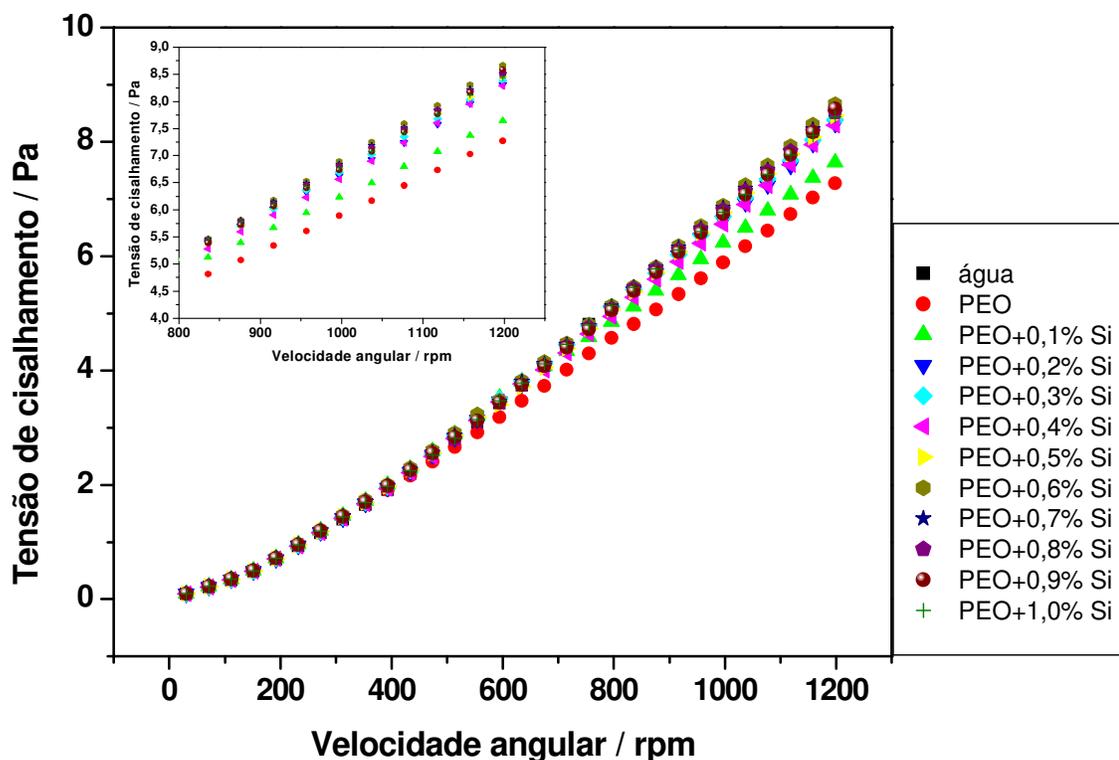


Figura 54. Curva de fluxo para soluções de PEO $4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 40 ppm, em dispersões coloidais de sílica 50 nm no intervalo de concentração 0,1 a 1,0 %, $T = 25^\circ\text{C}$. O detalhe na figura é uma ampliação de parte da curva.

A transição de uma partícula flexível para uma situação de comportamento praticamente rígido (sem capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico), ocorre num ponto bem determinado, como mostrado na Figura 55, na qual foram sobrepostas as curvas para sílica 12 e 50 nm. Este

resultado é parecido com o obtido nos estudos de impacto de gotas (Figura 32).

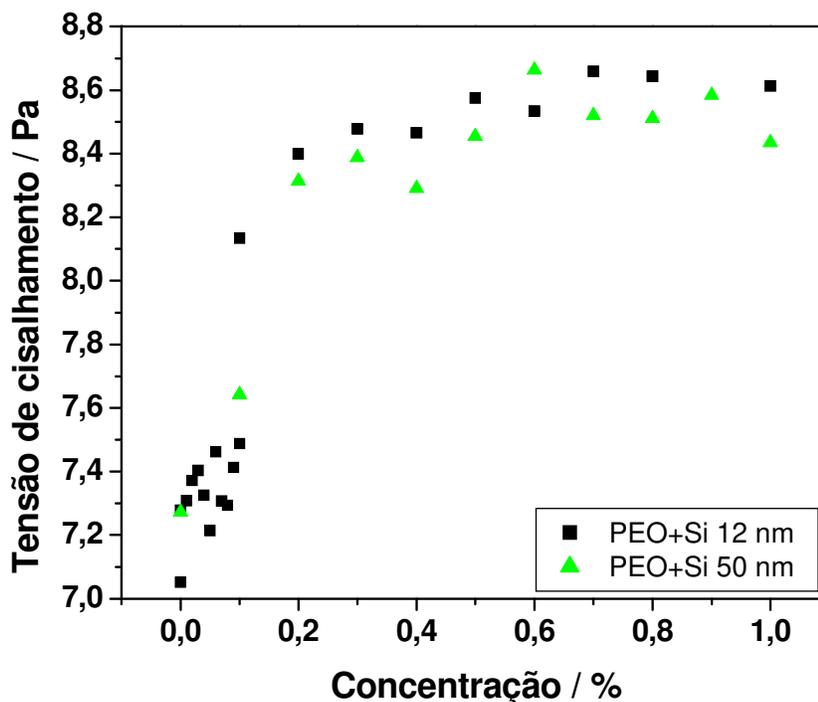


Figura 55. Tensão de cisalhamento em função da concentração de sílica 12 e 50 nm em $\Omega = 1200$ rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$. A concentração de PEO 4×10^6 g mol⁻¹ foi mantida fixa em 40 ppm.

Para ambos os casos, pode-se observar uma tendência semelhante com o aumento da concentração de sílica: o aumento abrupto da tensão de cisalhamento dos complexos, tendendo ao valor de tensão da água. As curvas semelhantes para as duas partículas indicam que no processo de adsorção não ocorreu a saturação das superfícies das partículas. Isto porque, apesar da diferença na área superficial das mesmas, que para sílica de 12 nm é $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

¹ e para 50 é de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a proporção sílica/PEO, onde ocorre a transição, é praticamente a mesma. Considerando os resultados, duas conclusões são possíveis:

1- a medida que a camada hidrodinâmica de PEO absorvido sobre as partículas de sílica vai diminuindo, as partículas passam por um estágio semi-flexível de acordo com o modelo de alça-trilha-cauda (Figura 33), relacionada à região da transição do diagrama.

2- não é a camada hidrodinâmica de PEO que mantém algum nível de redução de atrito, mas sim a presença de moléculas de PEO que continuam livres, mesmo na presença de certa quantidade de sílica. Neste caso, as partículas passariam de flexíveis (sem sílica) para rígidas, formadas pela sílica com moléculas de PEO praticamente na forma de trilhas. No platô das curvas praticamente não haveria mais moléculas livres de PEO.

Para testar qual das hipóteses estaria correta, poder-se-ia realizar experimentos de RA com partículas de sílica quase que completamente recobertas por uma monocamada de PEO de baixa massa molecular média, porém com alguns pontos livres (sítios de adsorção) de ancoragem para outras cadeias. A seguir, moléculas gigantes de PEO seriam adsorvidas nos poucos sítios ainda livres. Isto poderia garantir que a camada hidrodinâmica da partícula estaria bastante extensa, e poderia atuar efetivamente na RA.

3.3.5) Degradação Mecânica

A ação mecânica (alta taxa de deformação) sobre a cadeia polimérica pode causar a degradação da mesma, diminuindo a massa molecular média do polímero e, conseqüentemente, diminuindo a eficácia da RA. Existe grande

interesse sobre possíveis relações entre a estrutura molecular do polímero e os efeitos da perda da capacidade de RA. Neste caso, os dois sistemas mais estudados são as soluções aquosas de PEO e PAM. A questão central é sobre qual dos dois polímeros estudados é mais estável sob condições de fluxo turbulento. Neste sentido, foi estudada a degradação de soluções de PEO e PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, em concentrações próximas ao máximo da capacidade de RA, submetendo-se estas soluções a velocidade angular de 1200 rpm por um período de 30 minutos (Figuras 56 e 57). Os estudos foram feitos em duplicata e foi observada boa reprodutibilidade. Em outras palavras, procurou-se estudar a degradação mecânica dos polímeros diretamente da perda da capacidade de reduzir o atrito hidrodinâmico.

Pode-se observar que a tensão de cisalhamento de ambas as soluções poliméricas tende ao valor da tensão de cisalhamento da água. Nesta situação, a cadeia polimérica foi tão fragmentada, transformando-se em cadeias menores, que não são mais capazes de interagir com os vórtices e, portanto, reduzir o atrito. Em 1200 rpm as cadeias de PAM e PEO sofrem intensa degradação até cerca de 900 s. Depois de um longo período, é esperado que a tensão de cisalhamento aplicada as soluções (em 1200 rpm) tenda a tensão de cisalhamento da água pura ($\tau = 9,2 \pm 0,1 \text{ Pa}$). Para PEO (Figura 56), a eficiência da RA não somente aumenta com o aumento da concentração, mas também o tempo necessário para a completa perda da capacidade de RA. Comportamento semelhante foi observado por Cowan e colaboradores (2001). Entretanto, uma tendência oposta foi observada para PAM (Figura 57), em que aparentemente um tempo mais curto é requerido para a completa perda da capacidade de RA, com o aumento da concentração de PAM. Esta diferença no comportamento pode ser explicada em termos da dependência da capacidade de RA em função da concentração do polímero (veja Figura 47).

No caso da PAM, a máxima eficiência da RA é obtida numa estreita faixa de concentração.

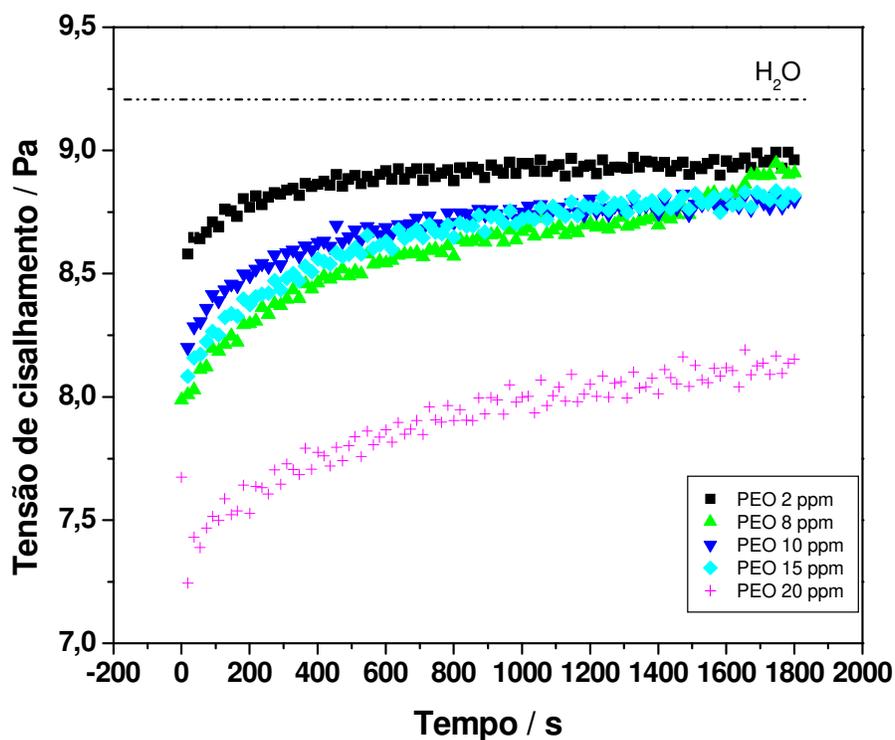


Figura 56. Tensão de cisalhamento em função do tempo de cisalhamento para soluções de PEO em diferentes concentrações a 1200 rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$. A tensão de cisalhamento da água está indicada.

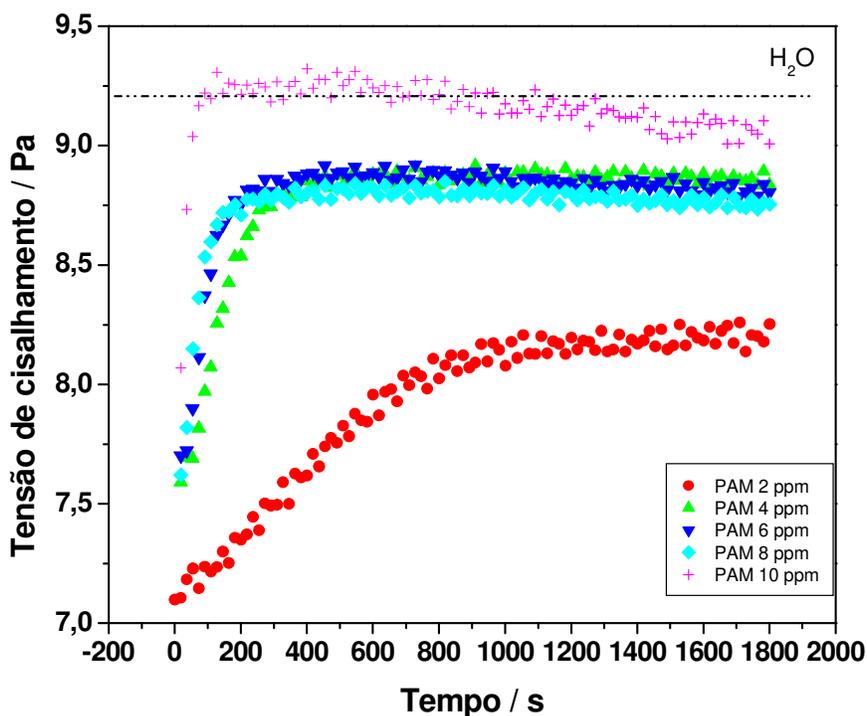


Figura 57. Tensão de cisalhamento em função do tempo de cisalhamento para soluções de PAM em diferentes concentrações a 1200 rpm, $T = 25^{\circ}\text{C}$. A tensão de cisalhamento da água está indicada.

A estabilidade mecânica relativa de PEO e PAM, sob fluxo turbulento, tem sido comparada por diversos autores usando discos rotatórios (Kalashnikov, 2002) e aparatos de tubo (Kenis, 1971; Vanapalli *et al.*, 2005). A maioria destes autores concluiu que PAM é mais estável do que PEO. Explicações baseadas nas propriedades microscópicas, tais como energia de ligação química dos átomos na cadeia do polímero, são comuns. Em ambos os polímeros ocorrem a cisão de ligações C–C, sendo que para PEO também ocorre a cisão de ligações C–O. Vanapalli e colaboradores (2006) atribuíram a

maior estabilidade da PAM a maior “força de ligação da mola” (segundo seu modelo mecânico) de C–C em comparação a C–O. Entretanto, a energia de ligação média para C–C ($343,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) é menor do que para C–O ($351,1 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Atkins, 1994). Outros autores se basearam no raio de giração molecular. Para C. A. Kim e colaboradores (2000) e Zhang e colaboradores (2005), a degradação seria maior para polímeros em mau solvente do que em bom solvente. Brostow (1983) enfatizou interpretação similar, porém colocou que, intuitivamente, seria esperado que cadeias expandidas (em bom solvente) seriam mais vulneráveis a cisão, em comparação a cadeias mais compactas (em mau solvente). Isto seria o esperado, já que cadeias expandidas estariam mais expostas ao gradiente de velocidade do escoamento.

Devido a este cenário pouco conclusivo, e baseado nos resultados obtidos no reômetro, propusemos um modelo de cinética de degradação, na qual a constante de velocidade de degradação pode ser utilizada para comparação da estabilidade dos dois polímeros. Para este trabalho, estudamos concentrações dos dois polímeros próximas aquelas da eficiência máxima para a RA (c_M).

Considerando que este mecanismo de degradação segue uma cinética de primeira ordem, e que as macromoléculas sofrem cisão no meio da cadeia resultando em duas novas cadeias menores (que não contribuem para a RA), então a taxa de degradação é dependente somente da concentração do polímero intacto em determinado tempo ($c_{P,t}$):

$$\frac{dc_{P,t}}{dt} = -k_p c_{P,t} \quad (30)$$

Ou de forma integrada:

$$\ln\left(\frac{c_{P,t}}{c_M}\right) = -k_p t \quad (31)$$

onde k_p é a constante da taxa de degradação do polímero e c_M é a concentração do polímero no tempo $t = 0$.

Porém, a variação da concentração do polímero durante o processo de cisalhamento não pode ser medida diretamente, mas sabe-se que a RA ocorre e é mantida com uma concentração mínima de polímero, e que é inversamente proporcional a tensão aplicada ($c_{P,t} \sim 1/\tau_{P,t}$), e a Equação 31 pode ser reescrita:

$$\ln\left(\frac{\tau_M}{\tau_{P,t}}\right) = -k_p t \quad (32)$$

onde τ_M e $\tau_{P,t}$ são as tensões de cisalhamentos das soluções poliméricas em $t = 0$ e t , respectivamente.

Pode-se então fazer curvas de $\ln(\tau_M / \tau_{P,t})$ em função do tempo (Figura 58), cuja inclinação será a constante de degradação para cada polímero. A correlação linear é observada nos primeiros 500 s, em concordância com o modelo.

Este procedimento também foi feito para outras velocidades de rotação, e os resultados obtidos estão expressos na Tabela 4.

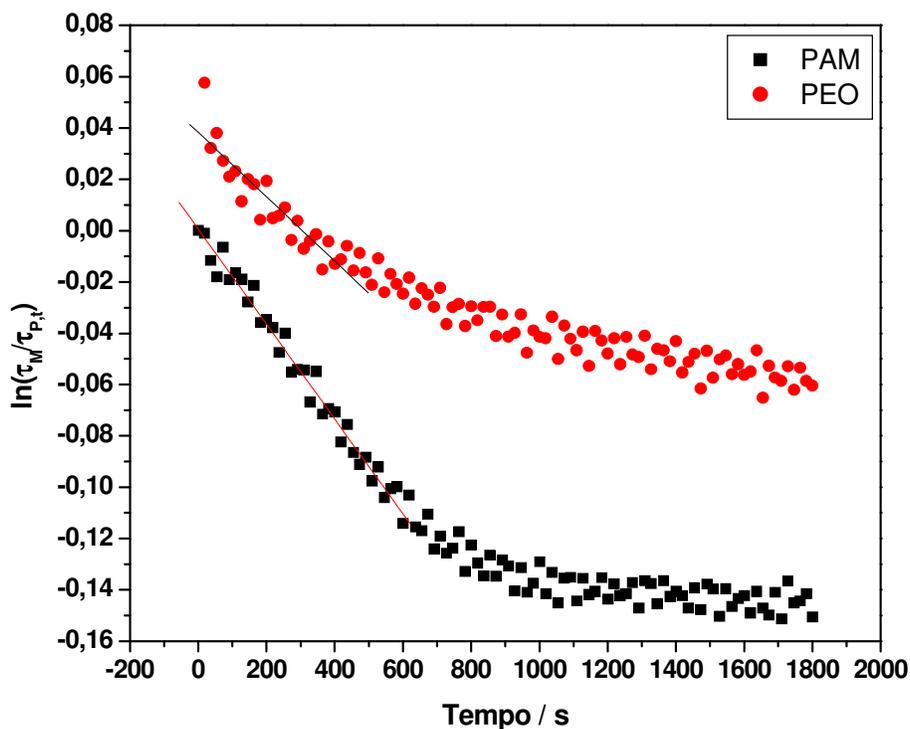


Figura 58. Curvas de cinética de degradação, feitas a 1200 rpm, para soluções de PAM e PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 2 e 20 ppm, respectivamente, $T = 25^\circ\text{C}$. As retas em preto e vermelho indicam os intervalos considerados na obtenção do coeficiente angular.

Tabela 4. Constantes de velocidade estimadas para PEO e PAM em diferentes velocidades angulares.

Ω / rpm	k_p / s^{-1} (PAM)	k_p / s^{-1} (PEO)	Razão entre as constantes
615	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-5}$	7
922	$3,5 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-5}$	5
1075	$3,2 \times 10^{-4}$	$8,9 \times 10^{-5}$	4
1200	$1,6 \times 10^{-4}$	$7,9 \times 10^{-5}$	2

Analisando a razão entre as constantes de velocidade para PAM e PEO, observa-se uma tendência para os valores se igualarem, com o aumento da velocidade angular. As cadeias de PAM são mais expandidas que as cadeias de PEO. Assim, ao aumentar Ω , as cadeias poliméricas dos dois polímeros tendem a ficar igualmente estendidas ao fluxo. A partir deste ponto, apresentam a mesma taxa de degradação.

Estudos de degradação mecânica foram feitos para PAM e PEO em algumas concentrações ao redor de c_M , conforme exposto nas Figuras 56 e 57. Através do modelo cinético proposto, as constantes de velocidade foram determinadas para diferentes concentrações (Figura 59).

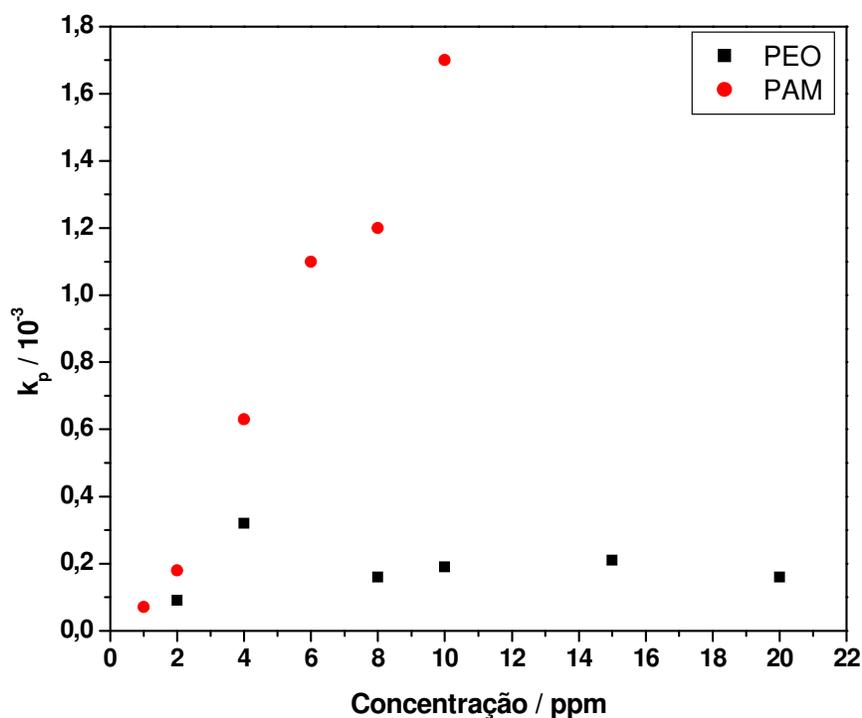


Figura 59. Constantes de velocidade estimadas para PEO e PAM em função da concentração.

Obviamente, segundo o modelo proposto, k_p é independente da concentração do polímero. Entretanto, como observado, k_p parece variar com a concentração, principalmente no caso da PAM. Isto se deve fundamentalmente a grande variação da capacidade de produzir RA ao redor de c_M para a PAM, sendo que o efeito é muito mais suave para o PEO (veja Figura 47). É interessante notar que, ao projetar os pontos experimentais para $c \rightarrow 0$, situação na qual a cadeia polimérica pode ser intrinsecamente considerada, os valores de k_p convergem (para cerca de $8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), levando-nos a concluir que os dois polímeros degradam com a mesma taxa. Este resultado é bastante importante, pois do ponto de vista químico, é bastante razoável e explica muito do confuso cenário sobre a degradação molecular em condições onde ocorre RA. Em outras palavras, não deveria haver diferença de estabilidade mecânica para dois polímeros altamente flexíveis, que facilmente são alongados pelo cisalhamento, sendo que as energias de ligação dos átomos da cadeia são aproximadamente as mesmas.

3.3.5.1) Efeito da Conformação do Novelo Polimérico

Do ponto de vista da degradação mecânica, a questão da conformação da cadeia polimérica é ainda bastante contraditória. Alguns autores até mesmo discutem este efeito em termos da qualidade de solvente, como já exposto.

A conformação da cadeia polimérica pode ser afetada, dentre outros, por temperatura e tipo de solvente. Entretanto, é importante ressaltar que alterando estes parâmetros, o número de Reynolds não é o mesmo. Para o PEO, o aumento de temperatura acarreta num fechamento do novelo, um comportamento oposto ao observado para a maioria dos polímeros. Estudos de degradação foram feitos para PEO $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 8 ppm, nas temperaturas de 25 e 40°C (Figura 60), por 30 minutos a 1200 rpm.

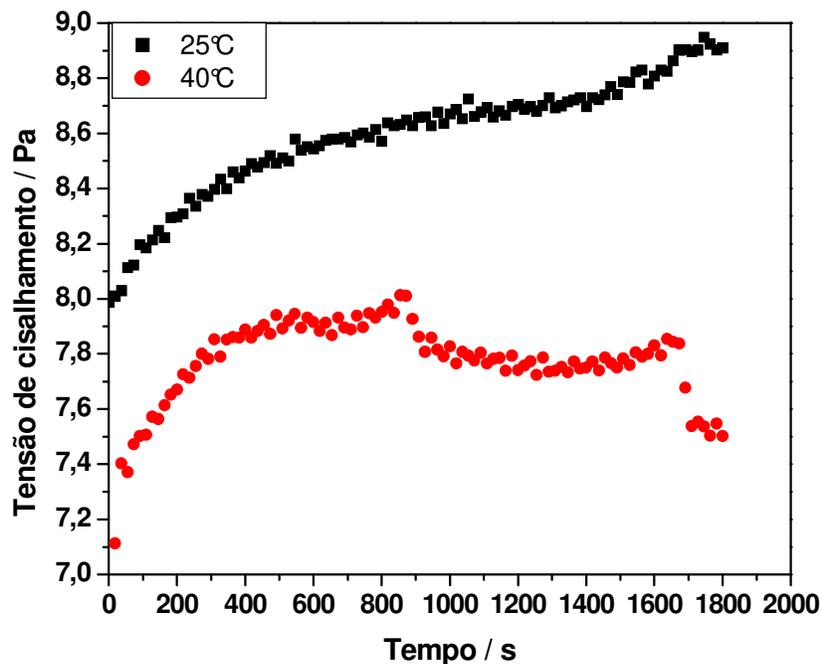


Figura 60. Tensão de cisalhamento em função do tempo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 8 ppm, nas temperaturas de 25 e 40°C. A velocidade angular foi mantida em 1200 rpm.

Apesar das soluções terem a mesma concentração, as curvas não se sobrepõem pelo fato de estarem em diferentes temperaturas, que resulta em viscosidades diferentes. Nos instantes iniciais, a inclinação da curva é aparentemente a mesma para as duas situações, apesar do polímero em 25°C estar mais expandido do que em 40°C, e, portanto, mais suscetível (a princípio) à quebra pelo cisalhamento mecânico. Deve-se salientar, entretanto, que em 1200 rpm, as cadeias poliméricas estão altamente alinhadas, e que portanto, sua ruptura, deveria ser independente da conformação de seu estado de equilíbrio ou de baixo cisalhamento.

Um outro resultado que vem acrescentar a esta observação é o efeito de solvente para solução de PEO. Soluções aquosas de K_2SO_4 são mau solventes para soluções de PEO em concentrações menores que 0,5%, ou seja, tornam o novelo polimérico mais fechado, e diminuem as propriedades viscoelásticas da solução polimérica (Little, 1971; Choi *et al.*, 2000). Estudos de degradação mecânica foram feitos para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 24 ppm, em diferentes concentrações de K_2SO_4 , a temperatura de 25°C, a 1200 rpm por 30 minutos (Figura 61).

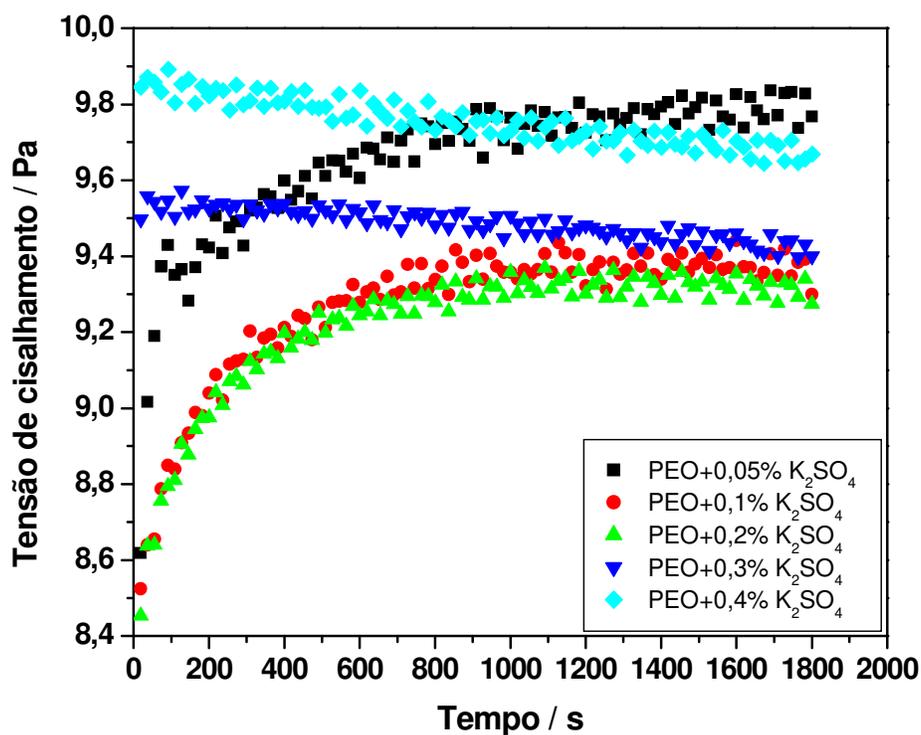


Figura 61. Tensão de cisalhamento em função do tempo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 24 ppm, em diferentes concentrações de K_2SO_4 , T = 25°C. A velocidade angular foi mantida em 1200 rpm.

Conforme a concentração de K_2SO_4 aumenta, as soluções se tornam mais viscosas (devido ao efeito intrínseco do aumento da concentração de K_2SO_4), resultando numa maior tensão de cisalhamento (devido ao esforço extra, necessário para manter o rotor na rotação fixa). Para as soluções de polímero preparadas em menores concentrações do sal (menores que 0,2 %), observa-se nos primeiros 300 s um aumento na tensão de cisalhamento resultante da quebra das cadeias, e que afeta a RA. Este aumento na tensão de cisalhamento, caracterizado pela inclinação nos primeiros instantes, parece ser levemente menor para as soluções com 0,1 e 0,2 % de K_2SO_4 , em relação a solução sem o sal. No entanto, deve-se considerar que no caso das duas soluções contendo K_2SO_4 , o fluxo foi desenvolvido em menor Re. É interessante observar que, quando a concentração de K_2SO_4 é igual (e maior) a 0,3 %, a grande viscosidade da solução (como no caso da PAM, 10 ppm, veja Figura 57), devido a elevada concentração de K_2SO_4 , impede de observar a variação característica da tensão, devido a redução da massa molecular média do polímero.

3.4) Conclusões

Os efeitos de RA podem ser estudados com bastante precisão usando um reômetro com acessório do tipo “double gap”. O processo de estiramento e contração das cadeias poliméricas, em regime de fluxo turbulento, é capaz de absorver elasticamente a energia dos micro-vórtices produzidos, resultando em menor dissipação de energia. O efeito torna-se mais pronunciado, a medida que o grau de turbulência (obtido com o aumento da velocidade angular do rotor) aumenta.

Como previsto pela Teoria de De Gennes, os efeitos de extensão molecular e concentração polimérica foram observados em nossos experimentos com os sistemas estudados. Um efeito que altera a eficácia do polímero na redução de atrito é a adsorção destes sobre partículas. Estas, quando sozinhas, apresentam um efeito pouco significativo. Já quando colocadas juntamente com polímeros, reduzem a eficiência destes devido a perda de flexibilidade do sistema, indicando que efeitos elásticos são mais significativos em relação a efeitos de orientação das partículas na redução de atrito. Este foi um dos cenários da Teoria Elástica de De Gennes também verificados.

O alto grau de turbulência faz com que as cadeias poliméricas estejam altamente alinhadas, a ponto de não resistirem à tensão aplicada e, portanto, se quebram, diminuindo os índices de RA, como observado para ambos os polímeros. De acordo com o modelo cinético proposto e com os resultados comparativos, concluímos, de forma inédita, que no caso do PEO e PAM a estrutura molecular dos dois polímeros é inespecífica em relação a capacidade de resistir a elevada turbulência.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O fenômeno da redução de atrito hidrodinâmico foi tratado pelo Prêmio Nobel de Física De Gennes, através da Teoria elástica. Os dois cenários explorados por De Gennes foram estudados neste trabalho usando duas técnicas experimentais: deformação do líquido causada pelo impacto de gotas (“splash”) e reometria. Apesar das particularidades de cada uma das técnicas, como tipo de fluxo e taxa de cisalhamento desenvolvido, comportamentos semelhantes dos diversos sistemas estudados (partículas flexíveis, semi-flexíveis e rígidas) foram observados. Concluímos que as duas técnicas são complementares. Observou-se que a contribuição orientacional das partículas para a redução de atrito é pequena, se comparada com o processo de estiramento e contração das cadeias. Ou seja, ao se usar partículas rígidas de sílica para simular o limite elástico da referida teoria, em que as macromoléculas permanecem como bastão rígido, observou-se que este comportamento orientacional tem pouco efeito em relação ao caráter elástico da macromolécula.

Na beleza das estruturas formadas no impacto de gotas, que duram dezenas de mili-segundos, podem ser observadas a característica elongacional das soluções poliméricas, que resultam na RA. O jato Rayleigh funciona como um reômetro elongacional, desenvolvendo um escoamento de líquido uniaxial na coluna líquida formada. Com o “splash”, pode-se também explorar questões temporais relacionados a dinâmica de extensão da cadeia polimérica, sendo que este aspecto não pode ser estudado nos estudos feitos no reômetro. Porém, neste equipamento, são obtidos resultados muito reprodutíveis, por desenvolver situações de turbulência controlada, o que não é possível nos experimentos de impacto de gotas.

Os resultados de redução de atrito e degradação mecânica, para soluções aquosas de polímeros, feitos no reômetro rotacional com acessório “double gap” são inéditos. A excelente reprodutibilidade das medidas mostrou que a técnica é excelente para investigação de efeitos sutis, como a degradação molecular devido ao elevado cisalhamento da solução. Os estudos desenvolvidos permitiram concluir que a degradação de cadeias flexíveis (representadas pelo PEO e PAM) não é específica, isto é, que sob cisalhamento intenso, as cadeias dos dois polímeros estiram e rompem em taxas próximas. Acreditamos que a comprovação qualitativa da Teoria Elástica e a não especificidade da degradação mecânica para os dois polímeros flexíveis, são de grande relevância para os estudos envolvendo redução de atrito hidrodinâmico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alkschbirs M. I.; “Estudo do impacto de gotas usando redutores de atrito hidrodinâmico”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP – IQ, Campinas, 1999.

Alkschbirs M. I.; “Estudo do efeito da redução de atrito hidrodinâmico em soluções poliméricas nas estruturas produzidas pelo impacto de gotas”, Tese de Doutorado, UNICAMP – IQ, Campinas, 2004.

Atkins P.; *Physical Chemistry*, Oxford University, UK, 1994.

Bailey F. E., Kolesve J. V.; *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press Inc., EUA, 1976.

Bergeron V., Bonn D., Martin J. Y., Vovelle L.; “Controlling droplet deposition with polymer additives”, *Nature*, **405** (2000), 772.

Berman N. S.; “Flow time scales and drag reduction”, *Phys. Fluids*, **20** (1977), 168.

Berman N. S., Griswold S. T., Elihu S., Yuen J.; “An observation of the integral scale on drag reduction”, *AIChE Journal*, **24** (1978), 124.

Berman N. S.; “Drag reduction by polymers”, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **10** (1978), 27.

Bhattacharjee J. K., Thirumalaim D.; “Drag reduction turbulent flows by polymers”, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991), 196.

Bizotto V. C.; “Estudos da redução de atrito hidrodinâmico de soluções de polieletrólitos através de imagens de impacto de gotas”, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-IQ, Campinas, 2004.

Bonn D., Kellay H., Tanaka H., Wegdam G., Meunier J.; “Laponite: What is the Difference between a Gel and a Glass?”, *Langmuir*, **15** (1999), 7534.

Brostow W.; “Drag reduction and mechanical degradation in polymer solutions in flow”, *Polymer*, **24** (1983), 631.

Catálogo Clariant, Division Functional Chemicals, França.

Chandra S., Avedisian C. T.; “On the collision of a droplet with a solid surface”, *Proc. Roy. Soc. London A*, **432** (1991), 13.

Cheny J. M., Walters K.; “Extravagant viscoelastic effects in the Worthington jet experiment”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **67** (1996), 125.

Cheny J. M., Walters K.; “Rheological influences on the splashing experiment”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **86** (1999), 185.

Choi H. J., Kim C. A., Jhon M. S.; “Universal drag reduction characteristics of polyisobutylene in a rotating disk apparatus”, *Polymer*, **40** (1999), 4527.

Choi H. J., Kim C. A., Sohn J., Jhon M. S.; “An exponential decay function for polymer degradation in turbulent drag reduction”, *Polymer Degradation and Stability*, **69** (2000), 341.

Choi H. J., Kim C. A., Sung J. H., Kim C. B., Chun W., Jhon M. S.; “Universal drag reduction characteristics of saline water-soluble poly(ethylene oxide) in a rotating disk apparatus”, *Colloid Polym. Sci.*, **278** (2000), 701.

Cossali G. E., Coghe A., Marengo M.; “The impact of a single drop on a wetted solid surface”, *Exp. Fluids*, **22** (1997), 463.

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.

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** (2001), 1222.

Crooks R., Boger D. V.; “Influence of fluid elasticity on drops impacting on dry surfaces”, *J. Rheol.*, **44** (2000), 973.

De Gennes P. G.; *Introduction to Polymer Dynamics*, Cambridge University Press, UK, 1990.

Gason S. J., Cooper-White J., Dunstan D. E., Boger D. V.; “A spectroscopy study of polyelectrolyte solutions under shear”, *Polymer*, **42** (2001), 6981.

Goodwin J. W., Saunders J. M., Vincent B., Richardson R. M.; “Structure and Interactions in Aqueous Laponite Dispersions”, *Scientific Reports, Sols, Gels & Emulsions, The Synchrotron Radiation Source*, p. 286-287, 1998.

Goodwin J. W., Hughes R. W.; *Rheology for chemists-An introduction*, The Royal Society of Chemistry, UK, 2000.

Groisman A., Steinberg V.; “Elastic turbulence in a polymer solution flow”, *Nature*, **405**, (2000), 53.

Groisman A., Steinberg V.; “Couette-Taylor flow in a dilute polymer solution”, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, (1996), 1480.

Grumstrup T., Belmonte A.; “Elastic splash of two Newtonian liquids”, *Phys. Fluids*, **19** (2007), 091109.

Field J. E.; “Liquid impact: theory, experiment, applications”, *Wear*, **233** (1999), 1.

Fleer G. J., Stuart M. A. C., Schentjens J. M. H. M., Cosgrove T., Vincent B.; *Polymer at Interfaces*, Chapman & Hall, UK, 1993, p.31.

Harlow F. H., Shannon J. P.; “The splash of a liquid drop”, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 3855.

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.

Hoffmann Ch., Lücke M., Pinter A.; “Spiral vortices and Taylor vortices in the annulus between rotating cylinders and the effect of an axial flow”, *Phys. Rev. E*, **69** (2004), 309.

Hoyt J. W.; “Friction reduction as an estimator of molecular weight”, *J. Polym. Sci, Polym. Letters*, **4** (1966), 713.

Instruction Manual RheoStress 1, Haake Instruments, USA, 2003.

Josserand C., Zaleski S.; “Droplet splashing on a thin liquid film”, *Phys. Fluids*, **15** (2003), 1650.

Kalashnikov V. N.; “Dynamical similarity and dimensionless relations for turbulent drag reduction by polymer additives”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **75** (1998), 209.

Kalashnikov V. N.; “Degradation accompanying turbulent drag reduction by polymer additives”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **103** (2002), 105.

Kenis P. R.; “Turbulent flow friction reduction effectiveness and hydrodynamic degradation of polysaccharides and synthetic polymers”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15** (1971), 607.

Kim C. A., Choi H. J., Sung J. H., Lee H. M., Jhon M. S.; “Effect of solubility parameter of polymer-solvent pair on turbulent drag reduction”, *Macromol. Symp.*, **222** (2005), 169.

Kim C. A., Kim J. T., Lee K., Choi H. J., Jhon M. S.; “Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow”, *Polymer*, **41** (2000), 7611

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.

Kitagawa A., Hishida K., Kodama Y.; “Flow Structure of Microbubble-laden Turbulent Channel Flow Measured by PIV Combined with the Shadow Image Technique”, *Exp. Fluids*, **38** (2005), 466.

Klein J.; “Smart polymer solutions”, *Nature*, **405** (2000), 745.

Koeltzsch K., Qi Y., Brodkey R. S., Zakin J. L.; “Drag reduction using surfactants in a rotating cylinder geometry”, *Exp. Fluids*, **34** (2003), 515.

Kulicke W.-M., Andreis M., Gräger H., Koenig J. L., Köter M.; *Advances in Polymer Science, Polymer Characterization/Polymer Solutions*, Vol.89, Springer-Verlag, Berlin, 1989, 1-45.

Kulik V. M.; “Drag reduction change of polyetheleneoxide solutions in pipe flow”, *Exp. Fluids*, **31** (2001), 558.

Leuchtag H. R.; “Polymer additives reduce fluid drag in turbulent flow”, *Phys. Today*, **31** (1978), 17.

Little R. C., Wiegard M.; “Drag reduction and structural turbulence in flowing polyox solutions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** (1970), 409.

Little R. C.; “The effect of added salt on the flow of highly dilute solutions of poly(ethylene oxide) polymer”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15** (1971), 3117.

Lucas E. F., Soares B. G., Monteiro E.; *Caracterização de Polímeros*, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.

Lumley J. L.; “Drag reduction by additives”, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **1** (1969), 367.

MacDonald O. C., McCartney H. A.; “A photographic technique for investigating the splashing of water drops on leaves”, *Ann. Appl. Biol.*, **113** (1988), 627.

Macklin W. C., Hobbs P. V.; “Subsurface phenomena and the splashing of drops on shalow liquids”, *Science*, **166** (1969), 107.

Macklin W. C., Metaxas G. J.; “Splashing of drops on liquid layers”, *J. Appl. Phys.*, **47** (1976), 3963.

Macosko C. W.; *Rheology Principles, Measurements and Applications*, Wiley-VCH, EUA, 1994.

Mao M., Kuhn D. C. S., Tran H.; “Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces”, *AIChE J.*, **43** (1997), 2169.

Manhart M.; “Rheology of Suspensions of Rigid-Rod Like Particles in Turbulent Channel Flow”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **112** (2003), 269.

Manhart M.; “Visco-elastic Behavior of Suspensions of Rigid-Rod Like Particles in Turbulent Channel Flow”, *European Journal of Mechanics B/Fluids*, **23** (2004), 461.

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.

Mourchid A., Delville A., Lambard J., Lécolier E., Levitz P.; “Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure and Rheology of Laponite Suspensions”, *Langmuir*, **11** (1995), 1942.

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

Nakken T., Tande M., Elgsaeter A.; “Measurements of polymer induced drag reduction and polymer scission in Taylor flow using standard double-gap sample holders with axial symmetry”. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **97** (2001), 1.

Nakken T., Tande M., Nyström B.; “Effects of molar mass, concentration and thermodynamic conditions on polymer-induced flow drag reduction”. *Euro. Polym. J.*, **40**, (2004), 181.

Nicolai T., Cocard S.; “Light Scattering of the Dispersion of Laponite”, *Langmuir*, **16** (2000), 8189.

Paschkewitz J. S., Dubief Y., Dimitropoulos C. D., Shaqfeh E. S. G., Moin P.; “Numerical Simulation of Turbulent Drag Reduction using Rigid Fibres”, *J. Fluid Mech.*, **518** (2004), 281.

Pereira A. S., Pinho F. T.; “Turbulent Pipe Flow of Thixotropic Fluids”, *Int. J. Heat and Fluid Flow*, **23** (2002), 36.

Peyser P., Little R. C.; “The drag reduction of dilute polymer solutions as a function of solvent power, viscosity and temperature”, *J. Applied Polymer Sci.*, **15** (1971), 2623.

Pipe C. J., Monkewitz P. A., “Vortex shedding in flows of dilute polymer solutions”, *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, **139** (2006), 54.

Product Bulletin/Laponite®, disponível em: <
http://www.scpod.com/product_bulletins/PB_Laponite_RD.pdf >. Acesso em 28 de abril de 2008.

Prosperetti A., Oguz H.; “The impact of drops on liquid surfaces and the underwater noise of rain”, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **35** (1993), 577.

Ram A., Finkelstein E., Elata C.; “Reduction of friction in oil pipelines by polymer additives”, *I & EC Process Design and Development*, **6** (1967), 309.

Rayleigh F. R. S.; “On the capillary phenomena of jets”, *Proc. Roy. Soc. A*, **29** (1879), 71.

Rein M.; “Phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces”, *Fluid Dyn. Res.*, **12** (1993), 61.

Rein M.; “The transitional regime between coalescing and splashing drops”, *J. Fluid Mech.*, **306** (1996), 145.

Rodriguez F., Mesler R.; “Some drops don’t splash”, *J. Coll. Int. Sci.*, **106** (1985), 347.

Roisman I. V., Horvat K., Tropea C.; “Spray impact: Rim transverse instability initiating fingering and splash, and description of a secondary spray”, *Phys. Fluids*, **18** (2006), 102104.

Rouse Jr. P. E.; “A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers”, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1272.

Ryskin G.; “Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory”, *Phys. Rev. Letters*, **59** (1987), 2059.

Sabadini E., Alkschbirs M. I.; “Drag reduction studied by splashing visualization”, *J. Visualization*, **4** (2001), 209.

Sabadini E., Alkschbirs M. I.; “Drag reduction in polymer solutions based on splash visualization”, *Exp. Fluids*, **33** (2002), 242.

Sabadini E., Alkschbirs M. I.; “Drag reduction of poly(ethylene oxide) aqueous solutions based on drop impact images”, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004), 1183.

Sabadini E., Alkschbirs M. I., Bizotto V. C., de Oliveira M.; “Effects of Congo Red on the Drag Reduction Properties of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution Based on Drop Impact Images”, *Langmuir*, **20** (2004), 11315.

Schramm G.; *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Haake Rheometers, Alemanha, 1994.

Screenivasan K., White C. M.; “The onset of drag reduction by polymer additives, and the maximum drag reduction asymptote”, *J. Fluid Mech.*, **409** (2000), 149.

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.

Sharifi F., Azaiez J.; “Vortex Dynamics of Fiber-laden Free Shear Flows”, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **127** (2005), 73.

Shenoy A. V.; “A review on drag reduction with special reference to micellar systems”, *Colloid Polymer Sci.*, **262** (1984), 319.

Taylor G. I.; “Fluid friction between rotating cylinders. II. Distribution of velocity between concentric cylinders when outer one is rotating and inner one is at rest”, *Proc. Royal Soc. London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **157** (1936), 565.

Thoroddsen S. T., Shen A. Q.; “Granular jets”, *Phys. Fluids*, **13** (2001), 4.

Vanapalli S. A., Islam M. T., Solomon M. J.; “Scission-induced bounds on maximum polymer drag reduction in turbulent flow”, *Phys. Fluids*, **17** (2005), 108.

Vanapalli S. A., Ceccio S. L., Solomon M. J.; “Universal scaling for polymer chain scission in turbulence”, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **103** (2006), 16660.

Vander Wal R. L., Berger G. M., Mozes S. D.; “The combined influence of a rough surface and thin fluid film upon the splashing threshold and splash dynamics of a droplet impacting onto them”, *Exp. Fluids*, **40** (2006^a), 23.

Vander Wal R. L., Berger G. M., Mozes S. D.; “Droplets splashing upon films of the same fluid of various depths”, *Exp. Fluids*, **40** (2006^b), 33.

Virk P. S., Merrill E. W., Smith K. A.; “The Toms phenomenon: turbulent pipe flow of dilute polymer solutions”, *J. Fluid Mech.*, **30** (1967), 305.

Virk P. S.; “Drag reduction in rough pipes”, *J. Fluid Mech.*, **45** (1971), 225.

Virk P. S.; “Drag reduction by collapsed and extended polyelectrolytes”, *Nature*, **253** (1975), 109.

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”, *J. Fluid Mech.*, **283** (1995), 141.

Welter G. S.; “A hipótese de turbulência localmente isotrópica e a universalidade da constante de Kolmogorov”, Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Naturais e Exatas, UFSM, RS, 2006.

White A.; Hemmings J. A. G.; “Drag reduction by additives – review and bibliography”, BHRA Fluid Engineering, 1976.

Worthington A. M.; “Impact with a liquid surface”, *Proc. Roy. Soc. London*, **34** (1882), 217.

Worthington A. M., Cole R. S.; “Impact with a liquid surface, studied by means of instantaneous photography”, *Proc. Roy. Soc. London*, **25** (1896), 250.

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.

Zhang Y., Schmidt J., Talmon Y., Zakin J. L.; “Co-solvent effects on drag reduction, rheological properties and micelle microstructures of cationic surfactants”, *J. Coll. Int. Sci.*, **286** (2005), 696.

Zimm B. H.; “Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss”, *J. Chem. Phys.*, **24** (1956), 269.

APÊNDICE 01

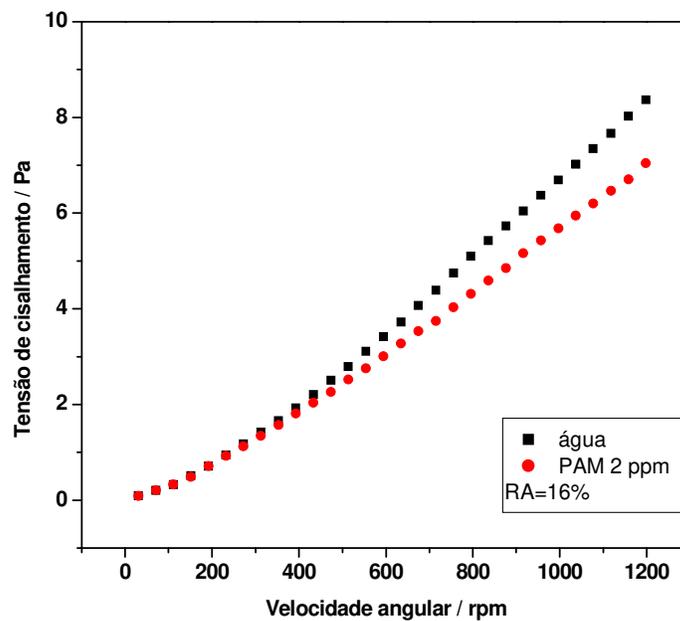


Figura 01. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 2 ppm.

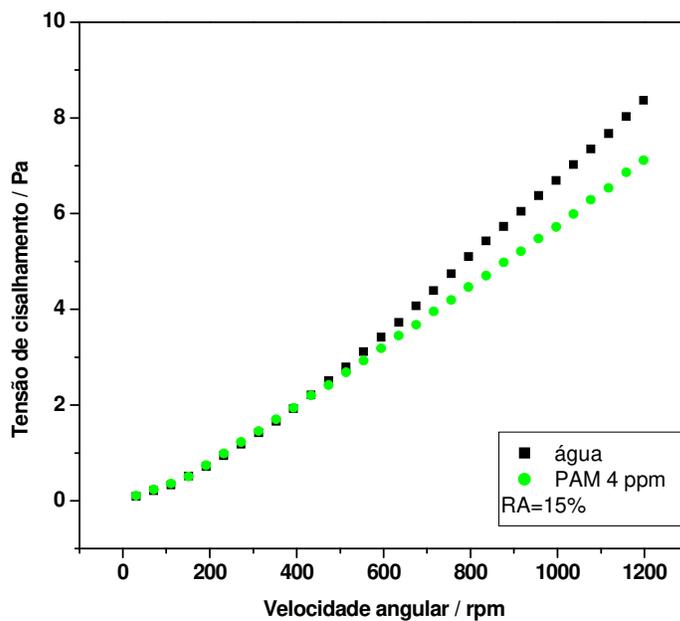


Figura 02. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 4 ppm.

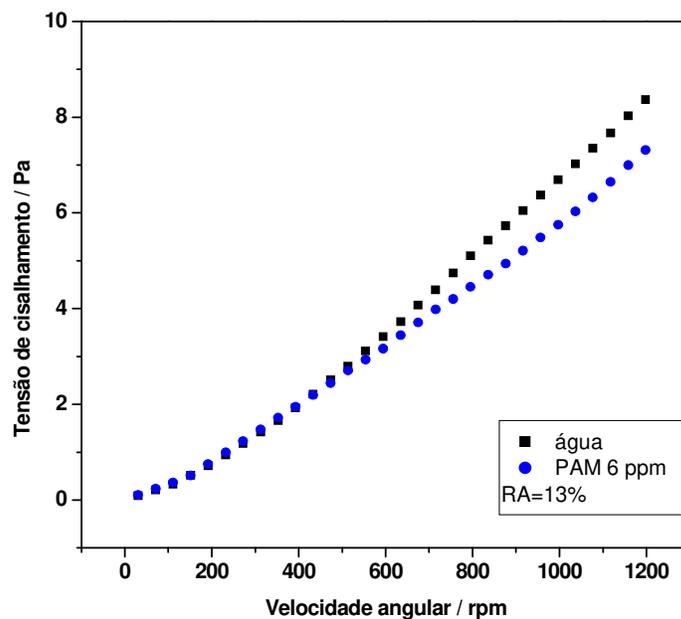


Figura 03. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 6 ppm.

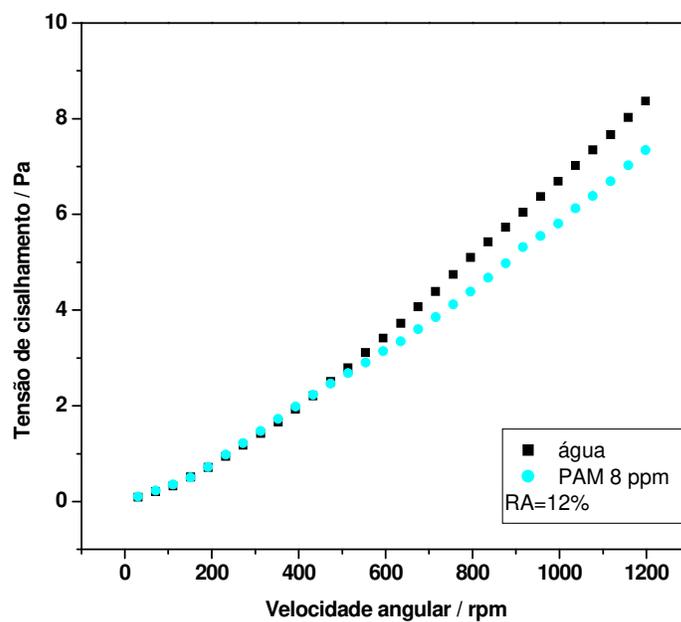


Figura 04. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 8 ppm.

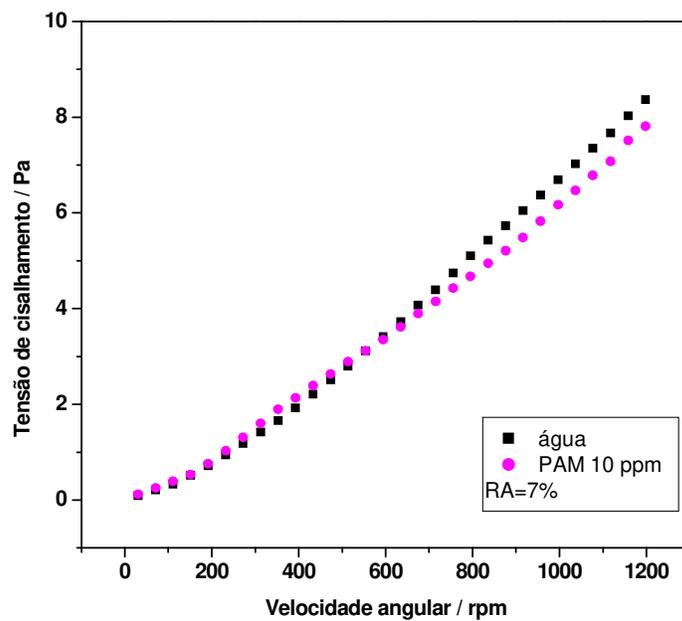


Figura 05. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 10 ppm.

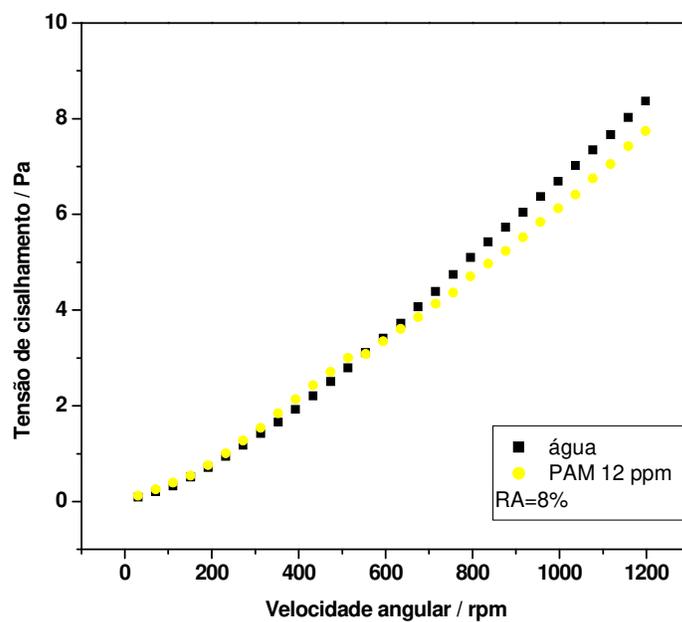


Figura 06. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 12 ppm.

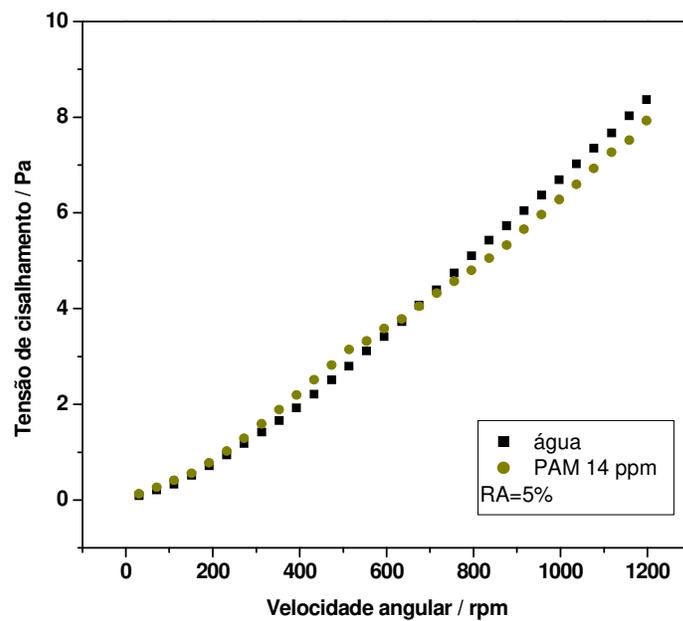


Figura 07. Curva de fluxo para PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 14 ppm.

APÊNDICE 02

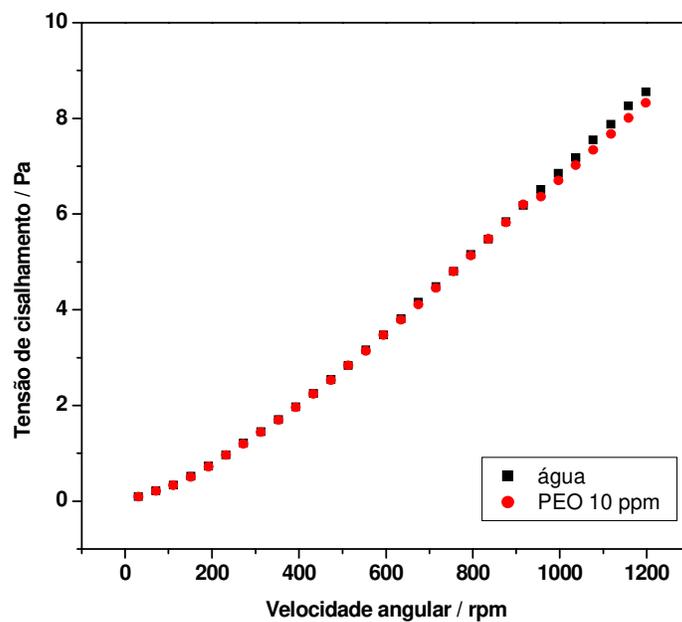


Figura 01. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 10 ppm.

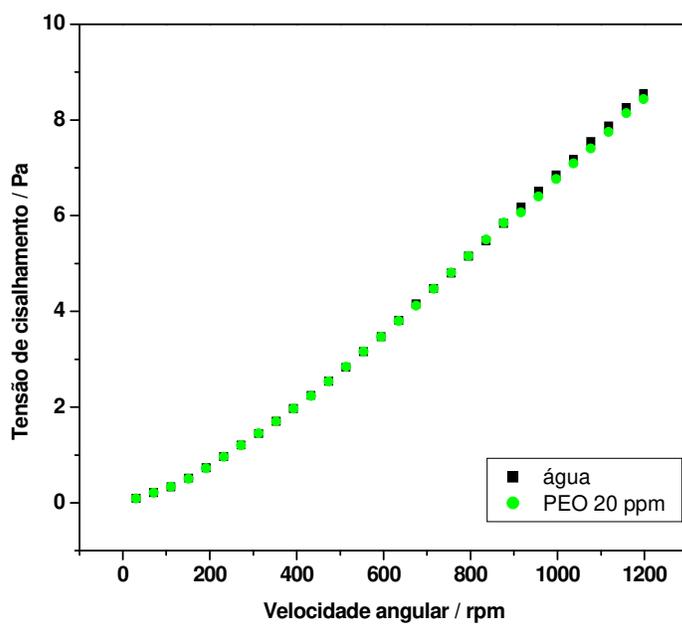


Figura 02. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 20 ppm.

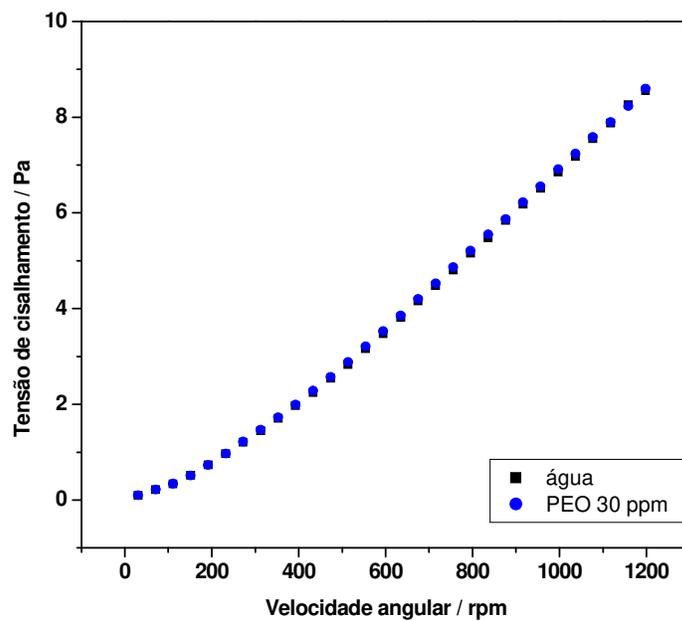


Figura 03. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 30 ppm.

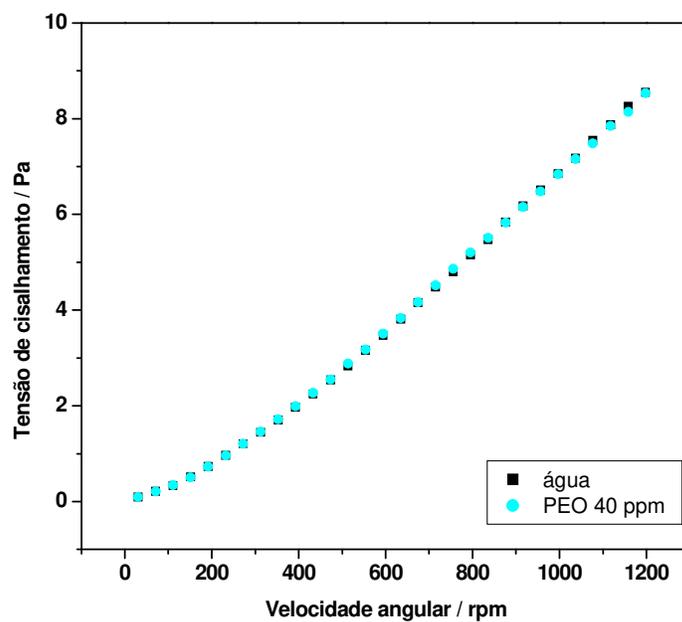


Figura 04. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 40 ppm.

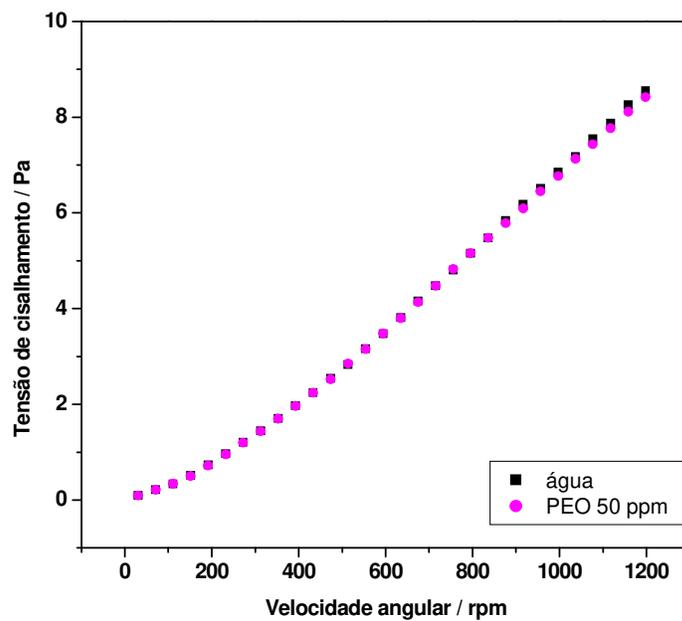


Figura 05. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 50 ppm.

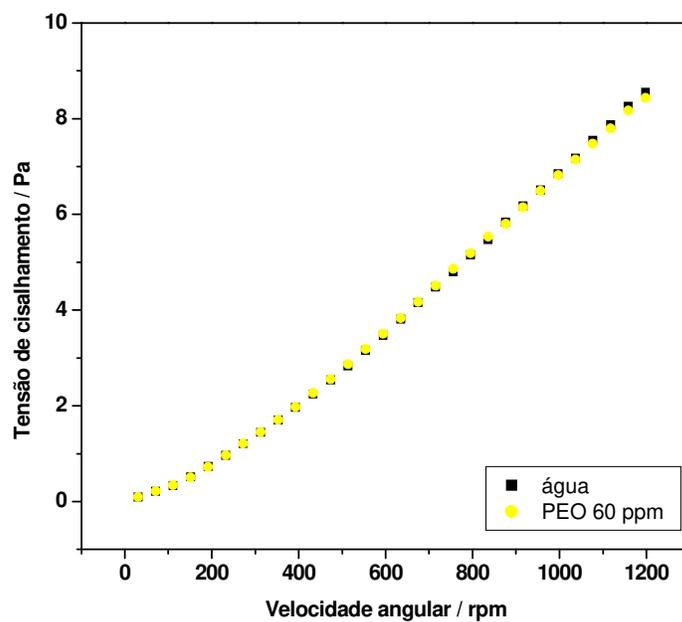


Figura 06. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 60 ppm.

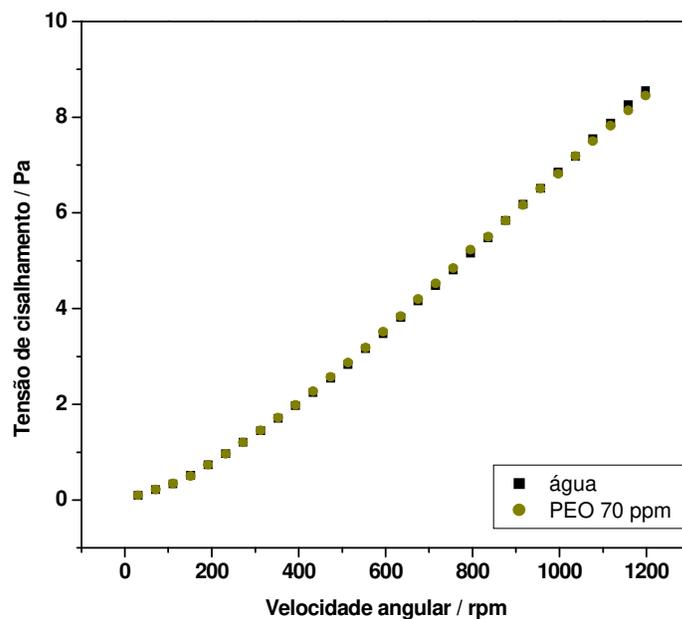


Figura 07. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 70 ppm.

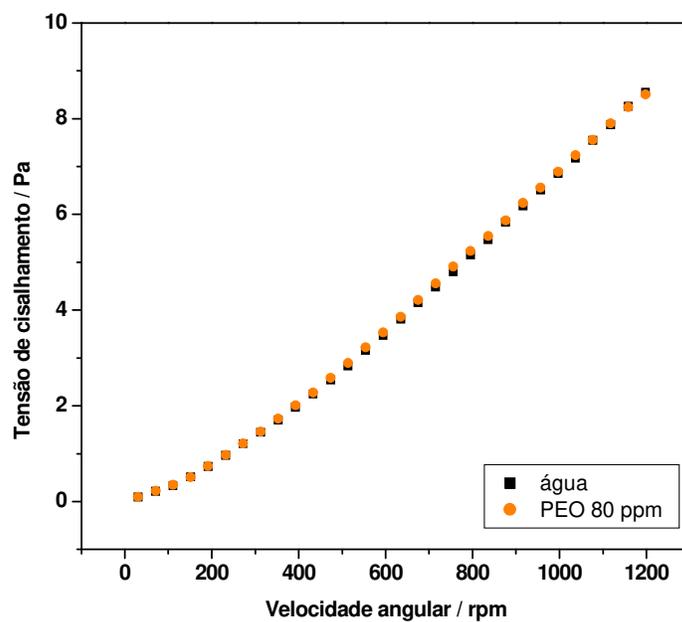


Figura 08. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 80 ppm.

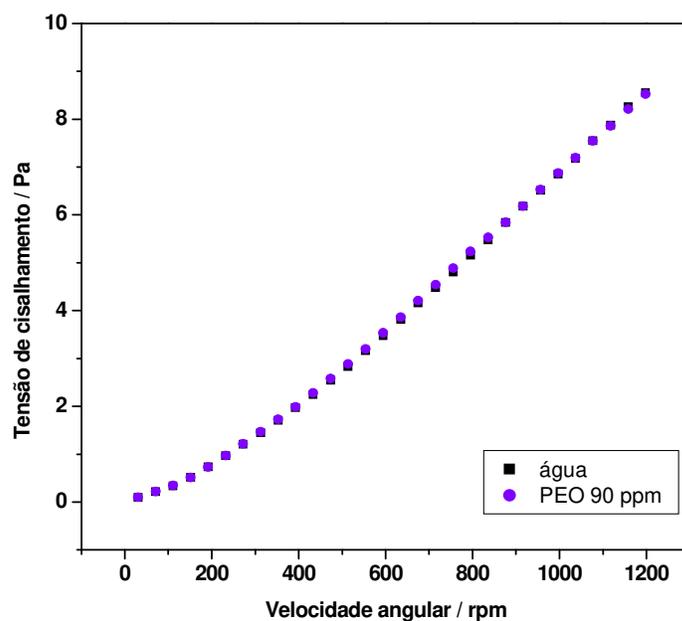


Figura 09. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 90 ppm.

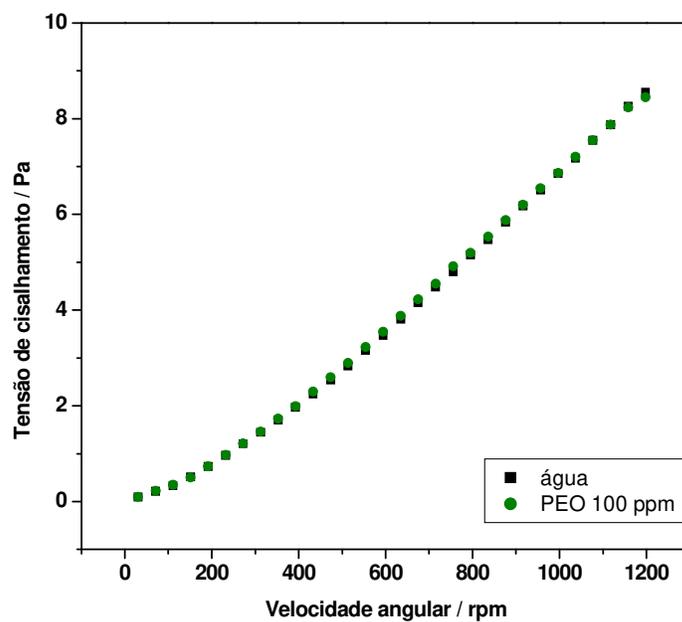


Figura 10. Curva de fluxo para PEO 9×10^5 g mol⁻¹, 100 ppm.

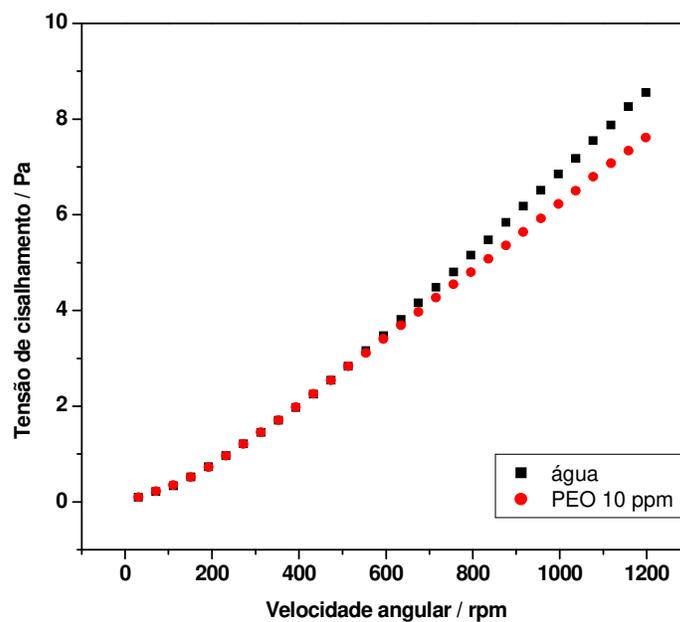


Figura 11. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 10 ppm.

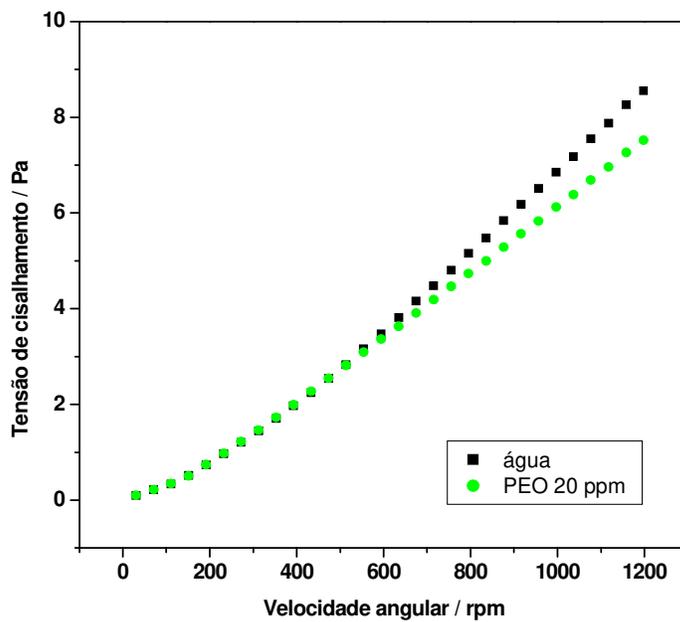


Figura 12. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 20 ppm.

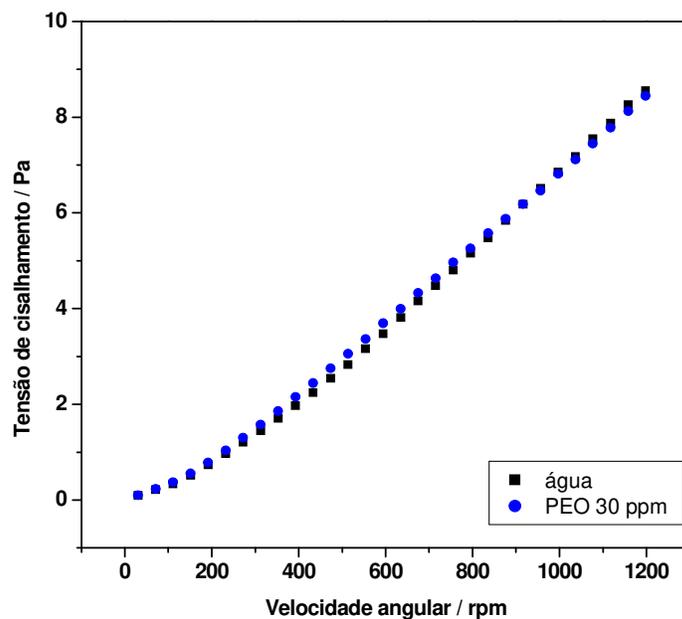


Figura 13. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 30 ppm.

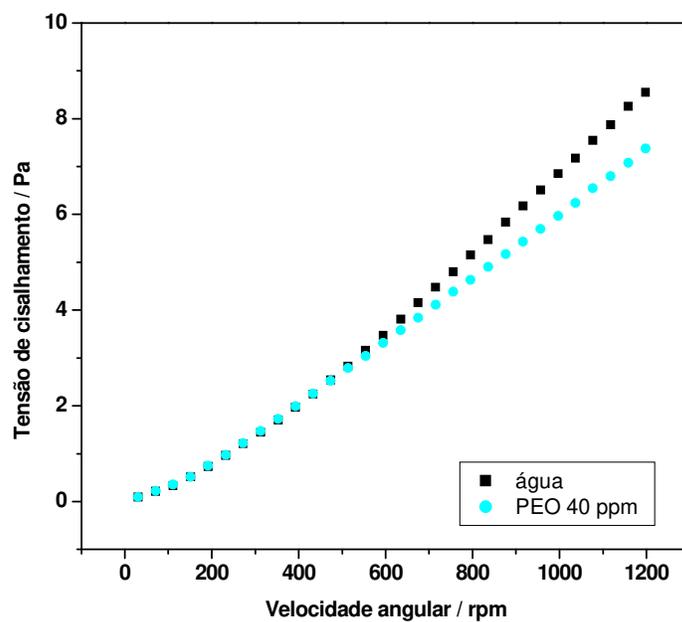


Figura 14. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm.

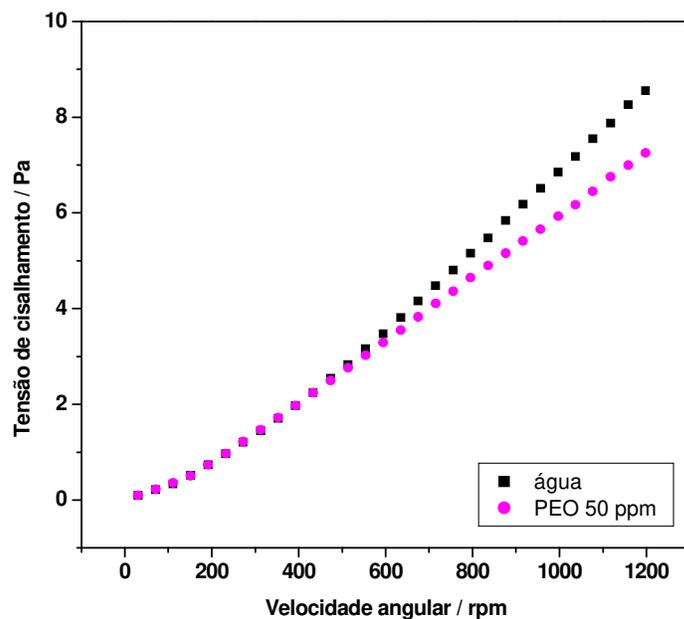


Figura 15. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 50 ppm.

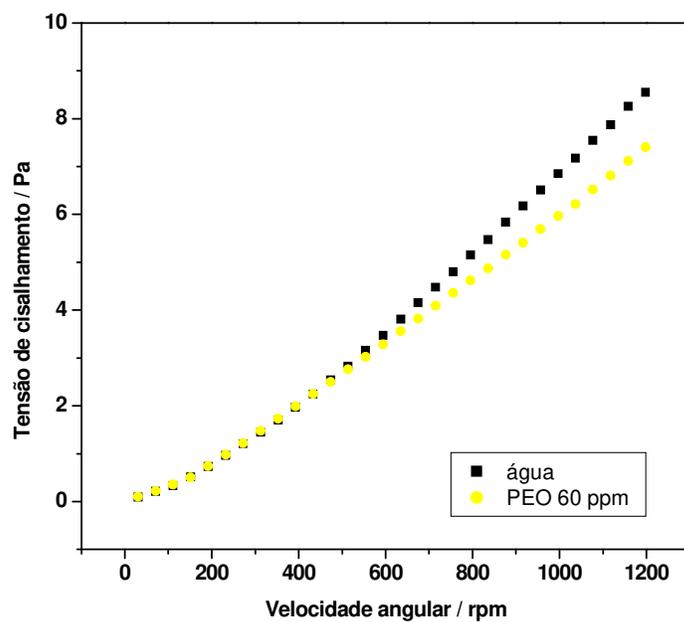


Figura 16. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 60 ppm.

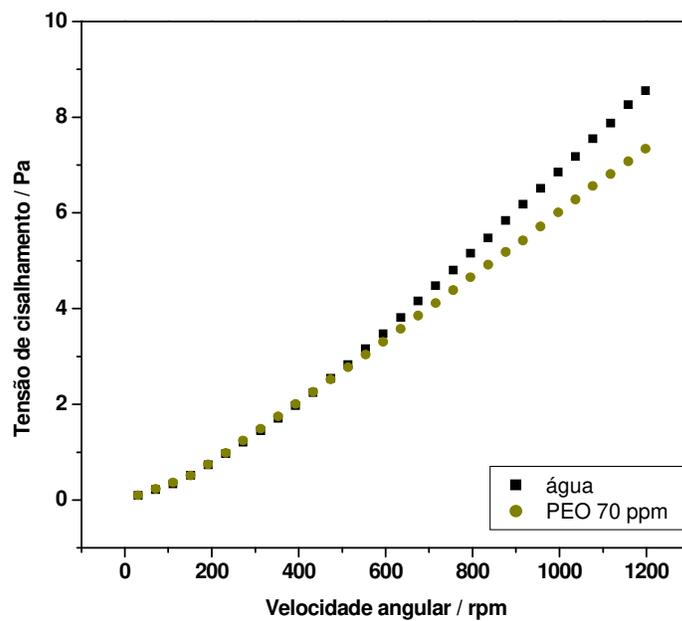


Figura 17. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 70 ppm.

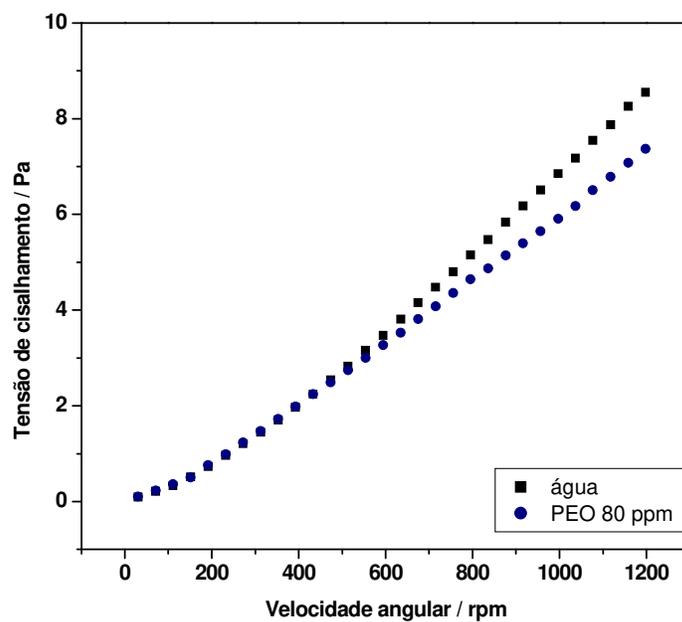


Figura 18. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 80 ppm.

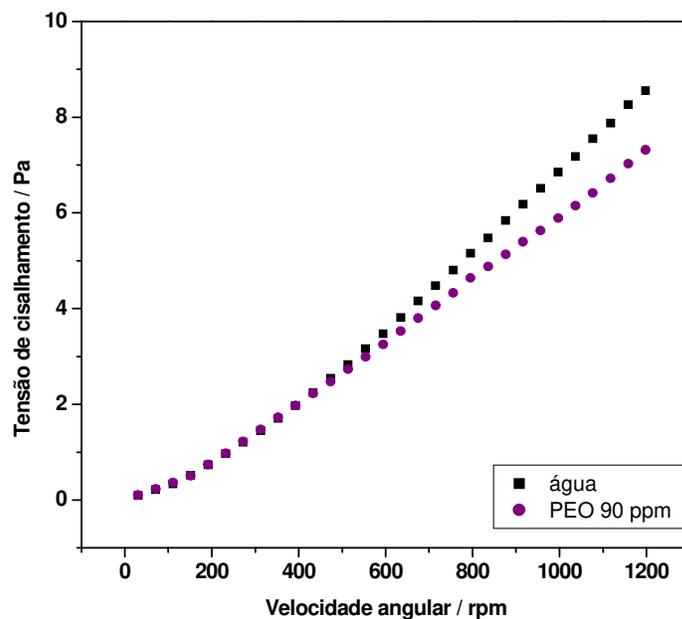


Figura 19. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 90 ppm.

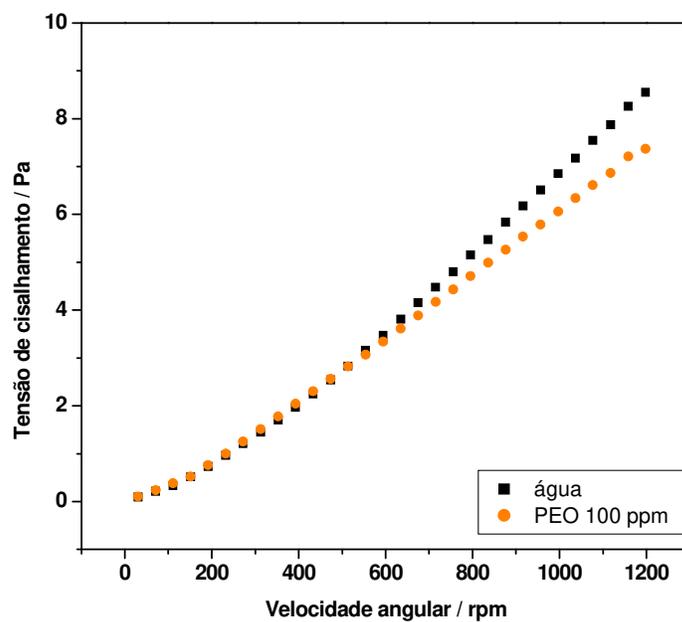


Figura 20. Curva de fluxo para PEO 2×10^6 g mol⁻¹, 100 ppm.

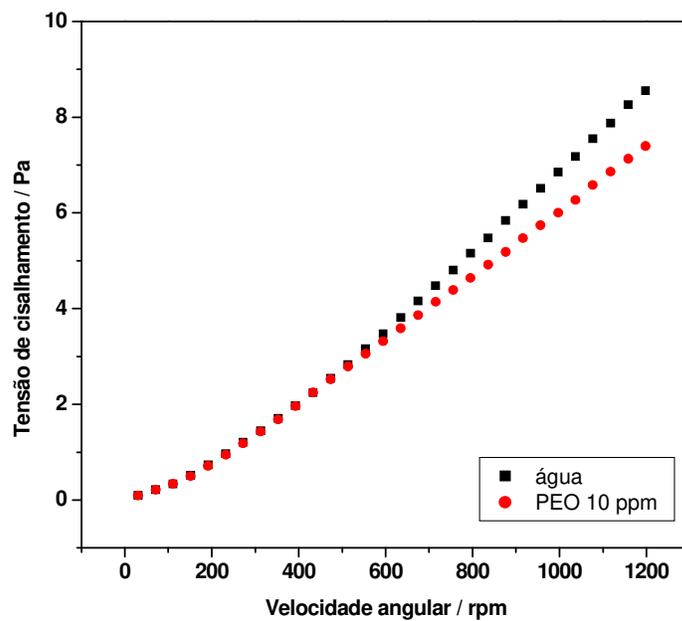


Figura 21. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 10 ppm.

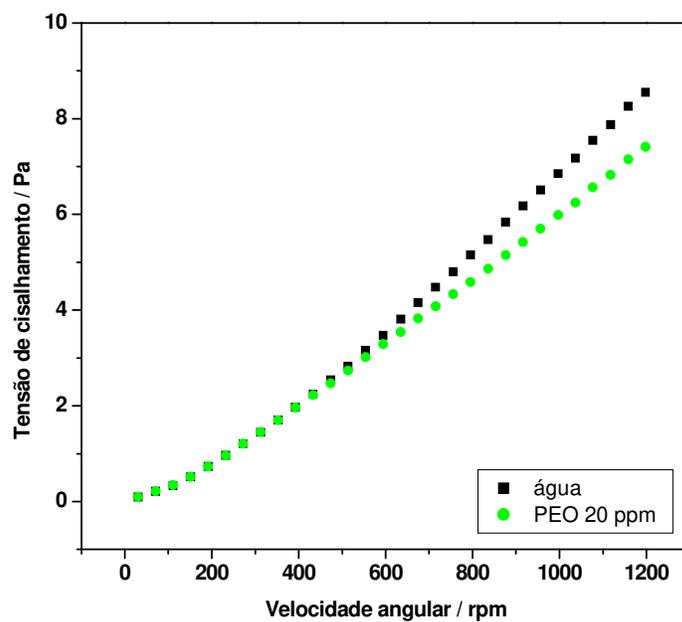


Figura 22. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 20 ppm.

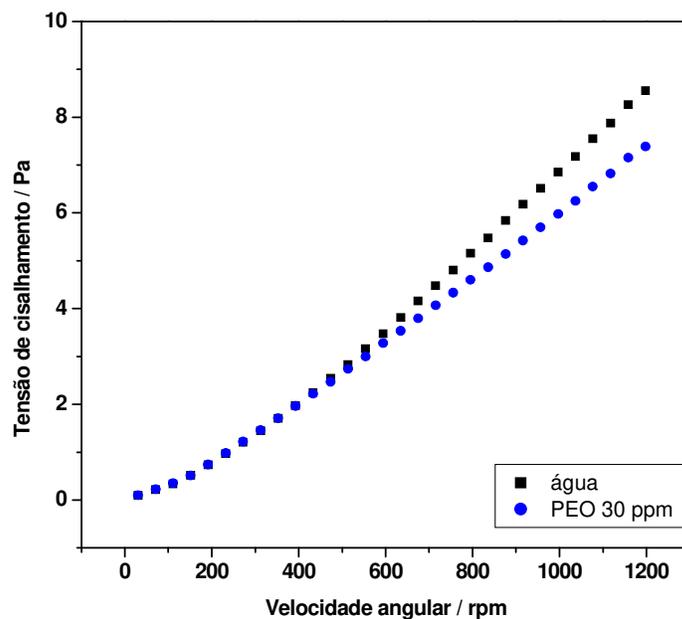


Figura 23. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 30 ppm.

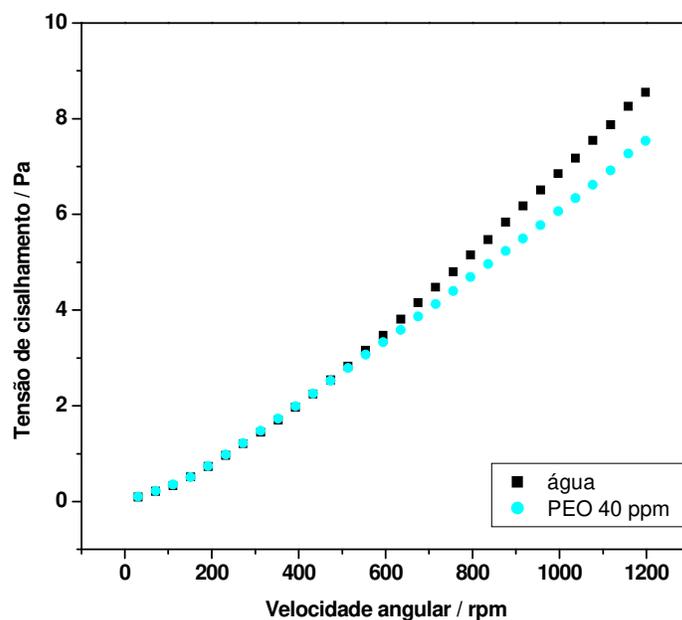


Figura 24. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm.

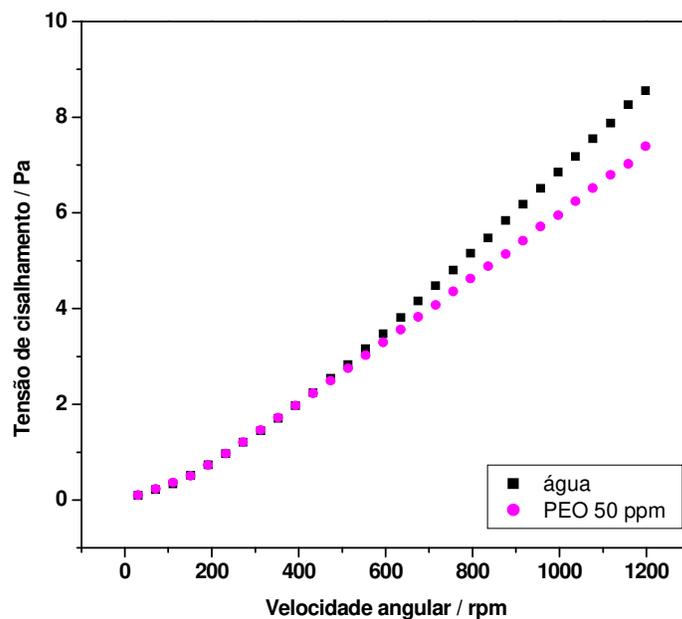


Figura 25. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 50 ppm.

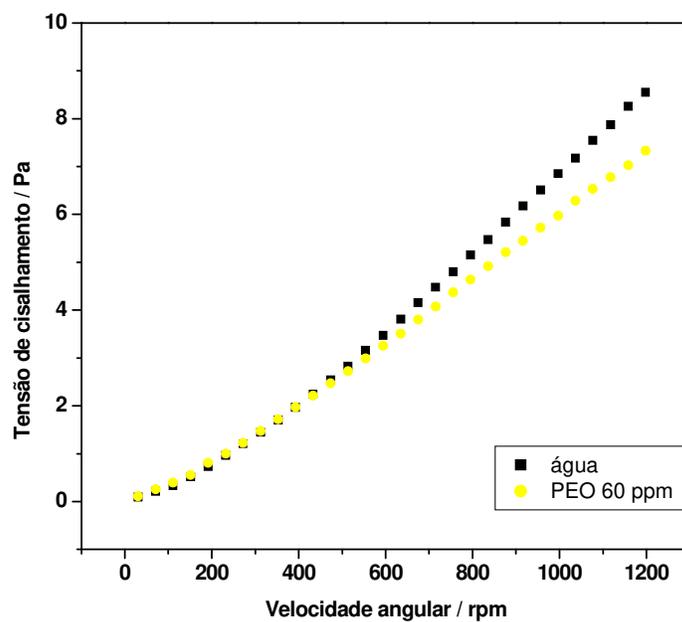


Figura 26. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 60 ppm.

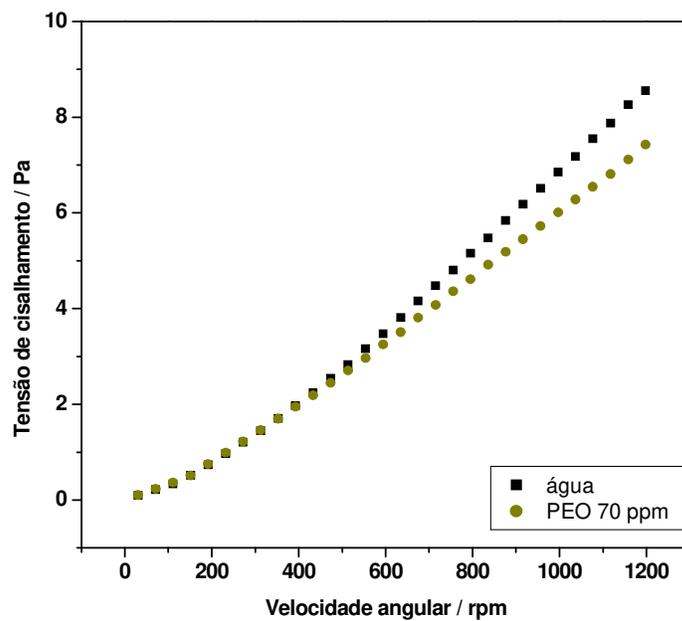


Figura 27. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 70 ppm.

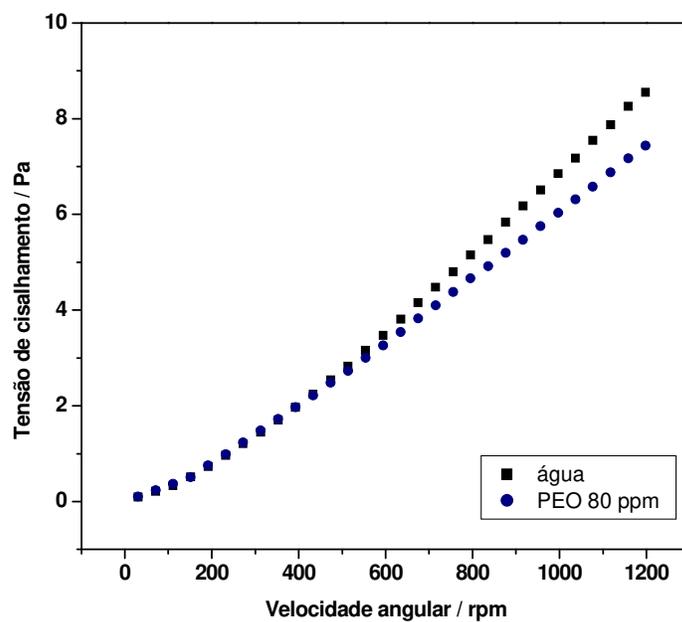


Figura 28. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 80 ppm.

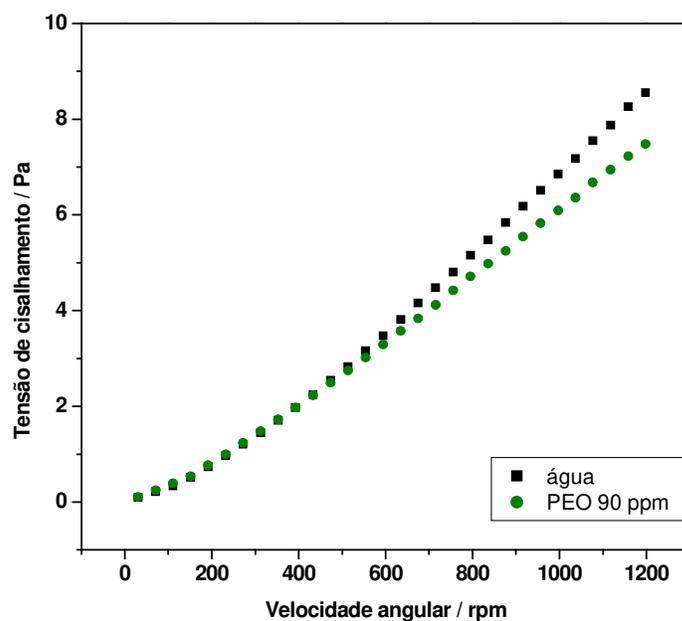


Figura 29. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 90 ppm.

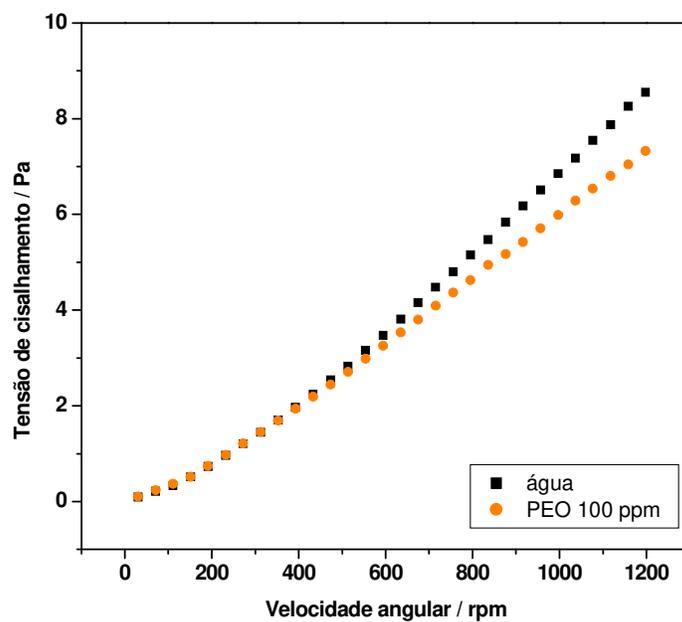


Figura 30. Curva de fluxo para PEO 4×10^6 g mol⁻¹, 100 ppm.

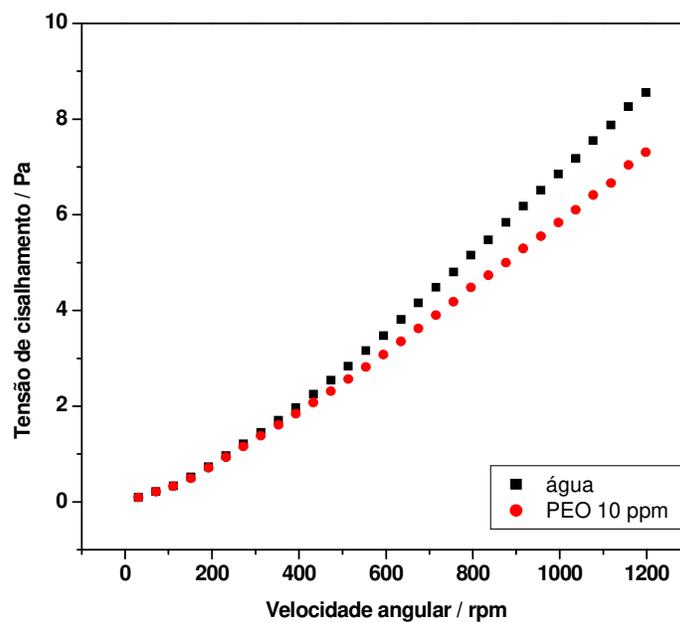


Figura 31. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 10 ppm.

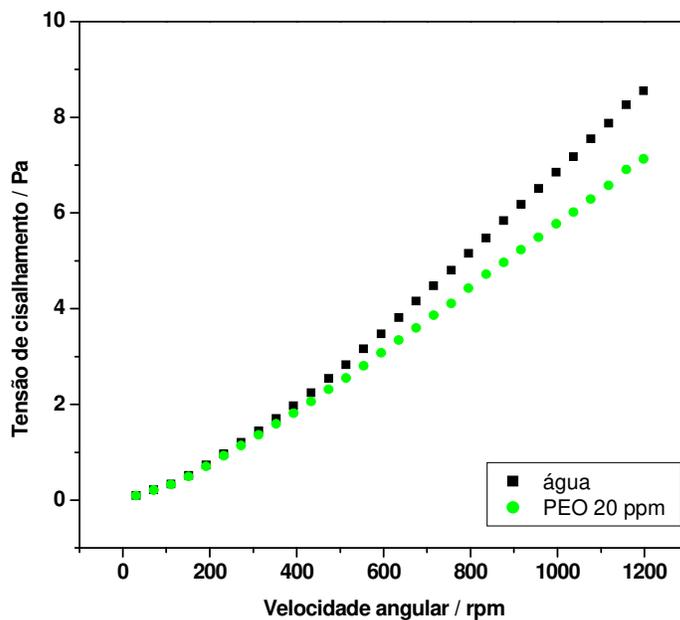


Figura 32. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 20 ppm.

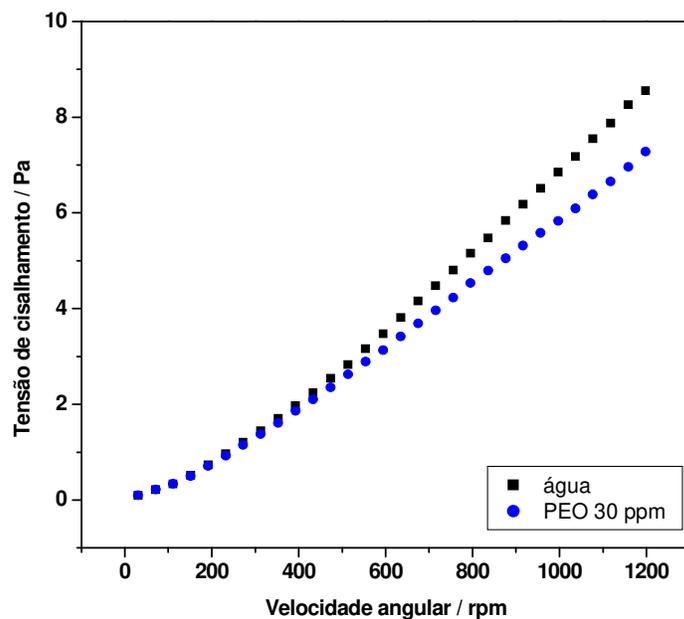


Figura 33. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 30 ppm.

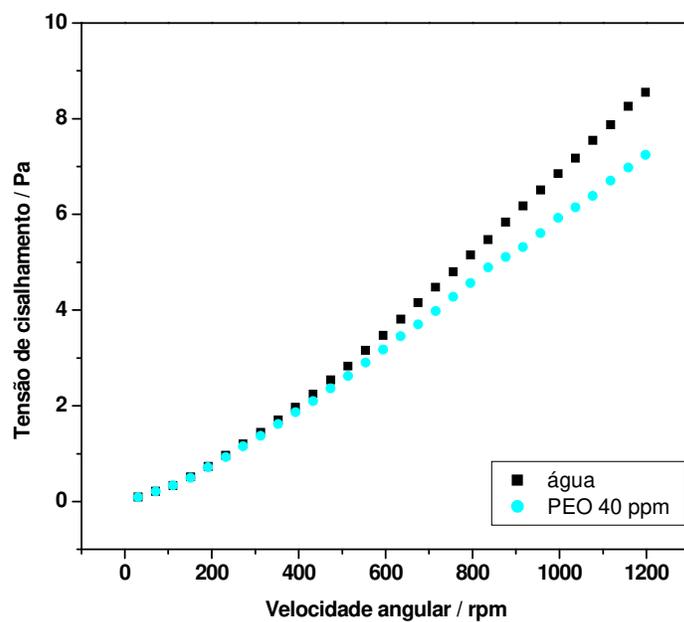


Figura 34. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm.

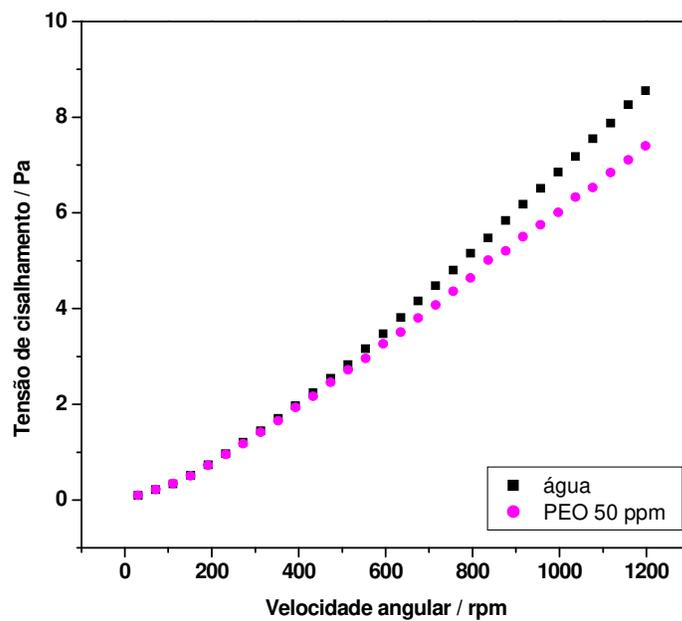


Figura 35. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 50 ppm.

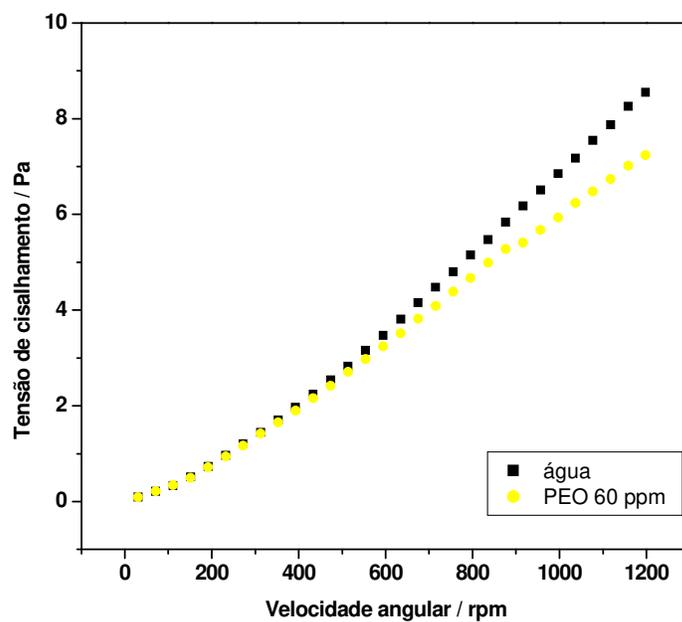


Figura 36. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 60 ppm.

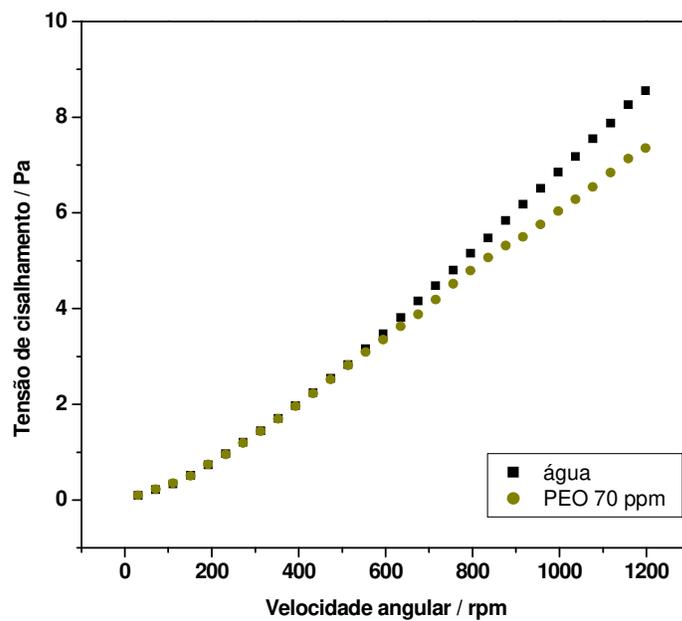


Figura 37. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 70 ppm.

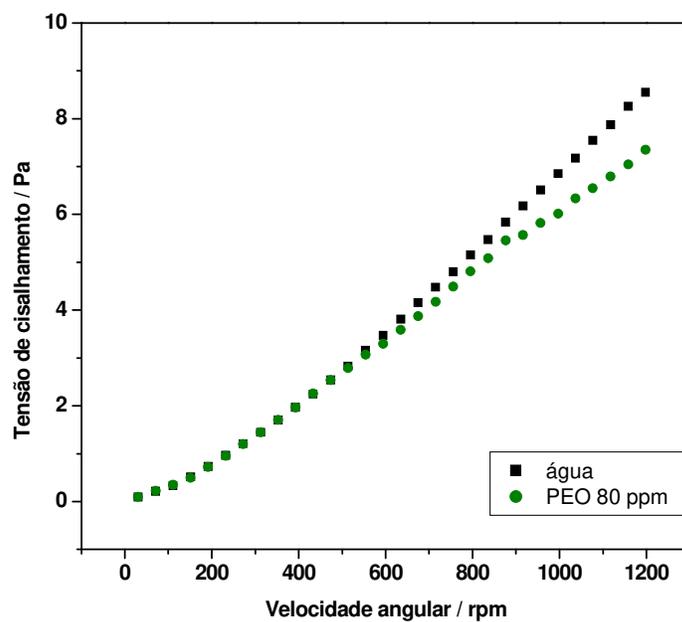


Figura 38. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 80 ppm.

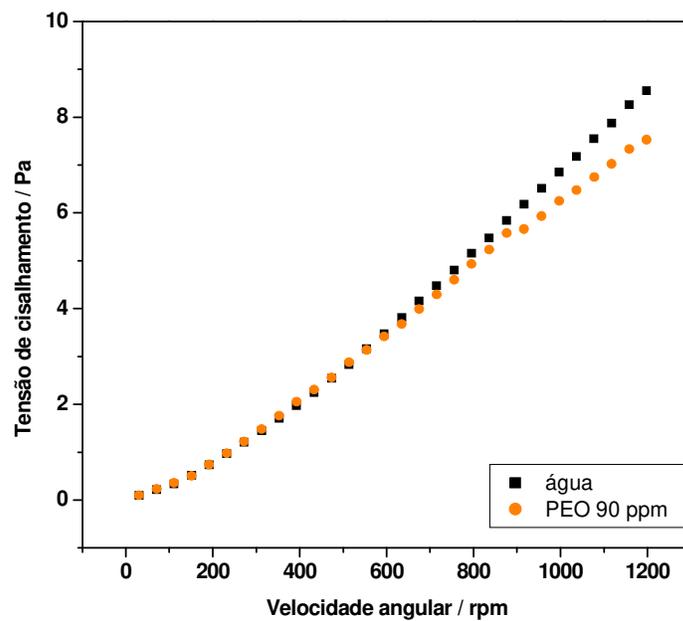


Figura 39. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 90 ppm.

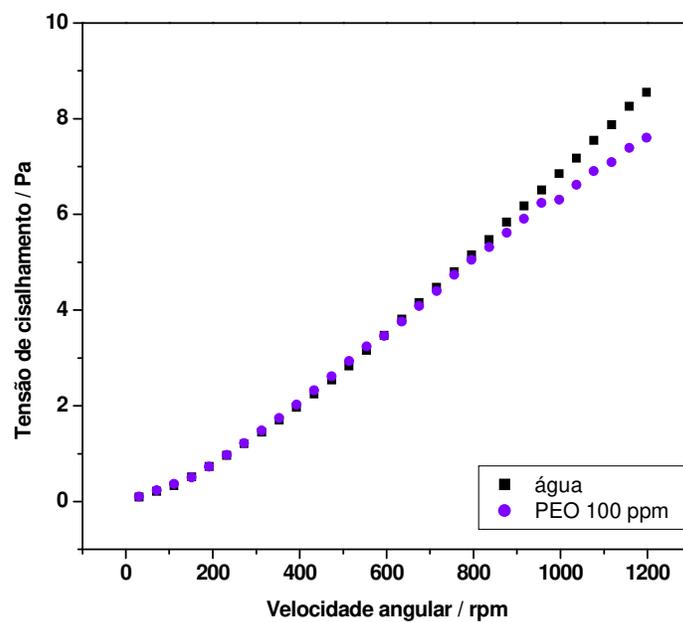


Figura 40. Curva de fluxo para PEO 5×10^6 g mol⁻¹, 100 ppm.

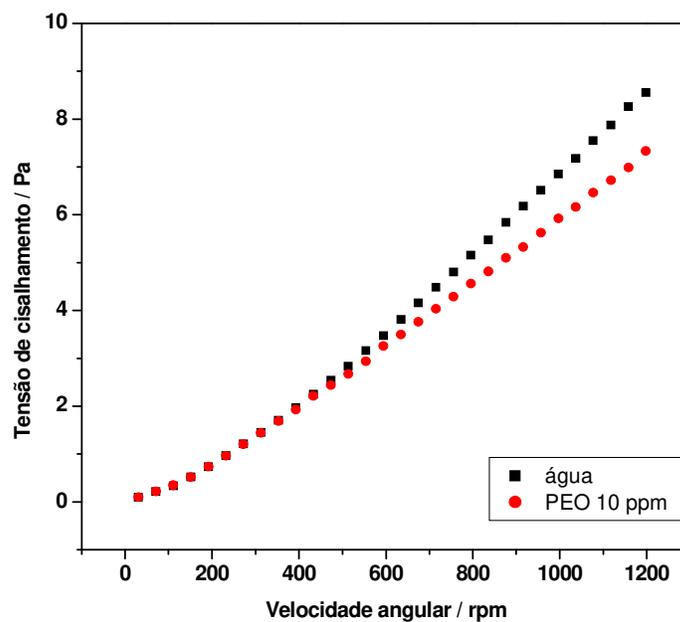


Figura 41. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 10 ppm.

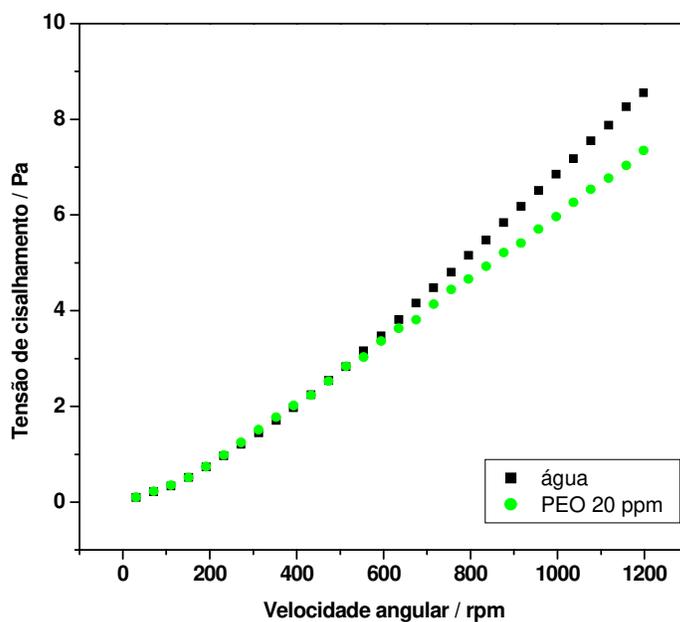


Figura 42. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 20 ppm.

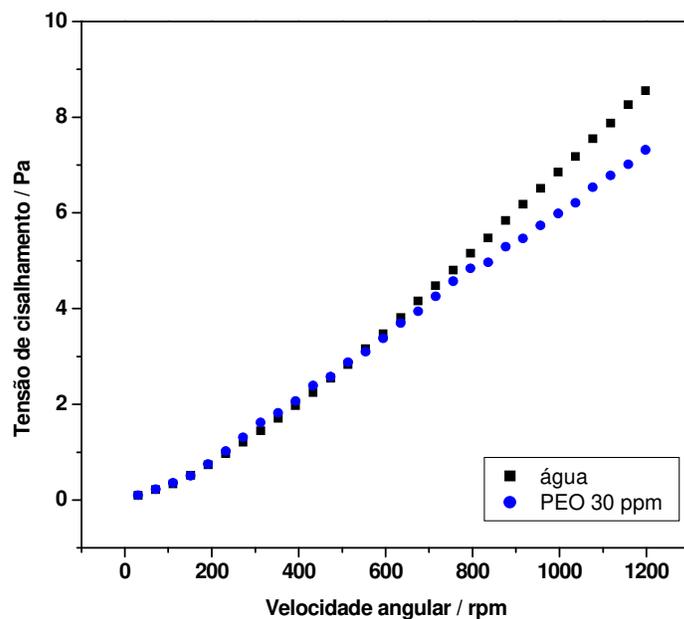


Figura 43. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 30 ppm.

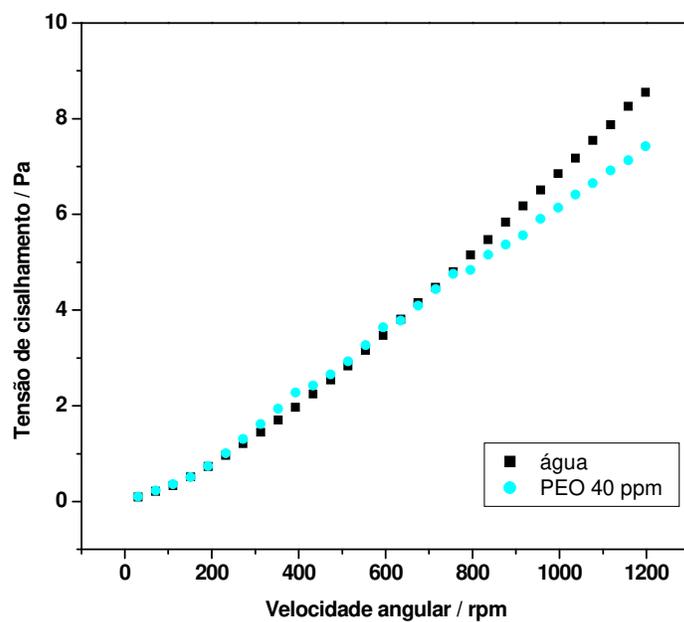


Figura 44. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 40 ppm.

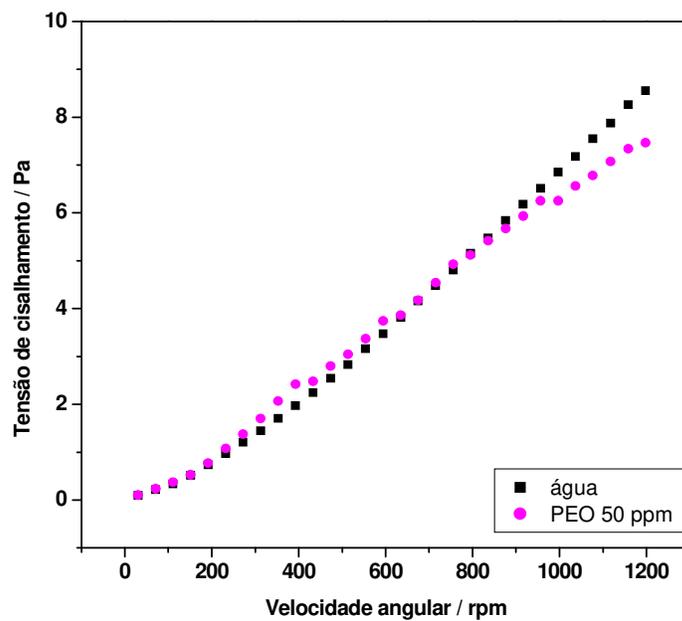


Figura 45. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 50 ppm.

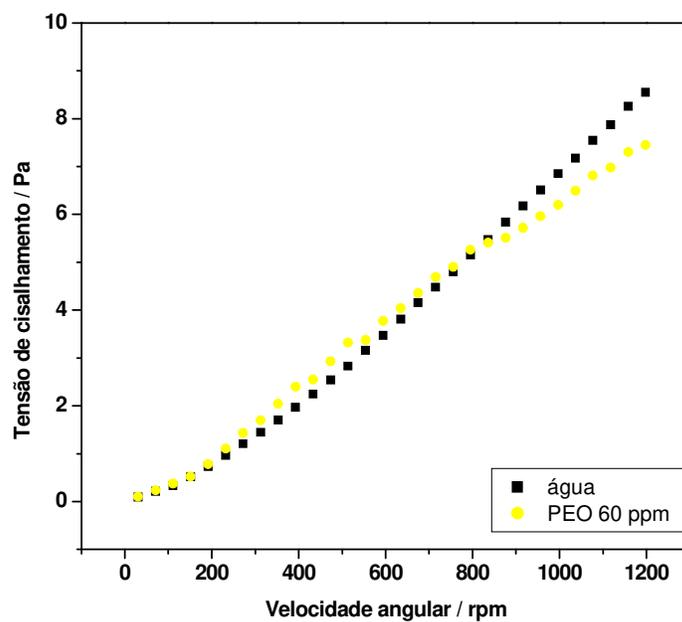


Figura 46. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 60 ppm.

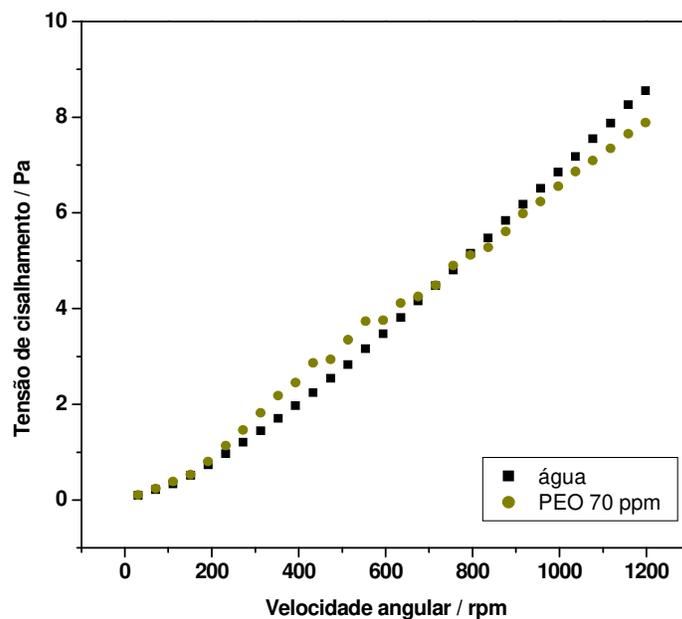


Figura 47. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 70 ppm.

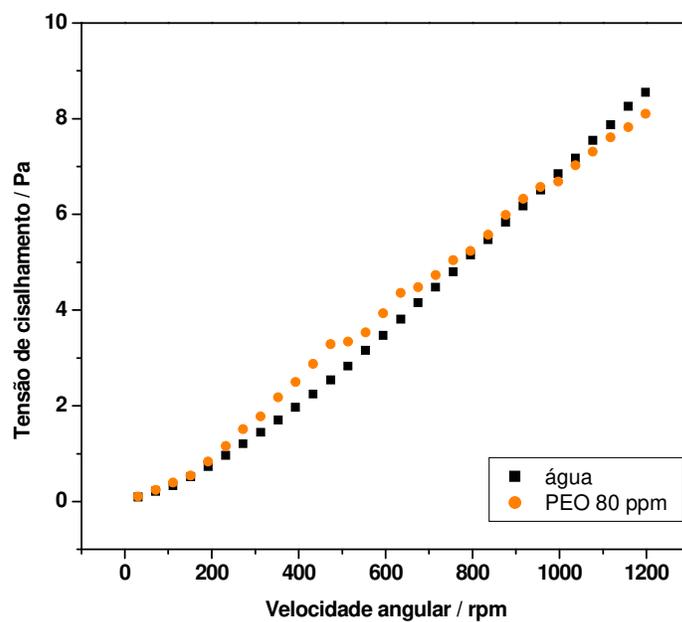


Figura 48. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 80 ppm.

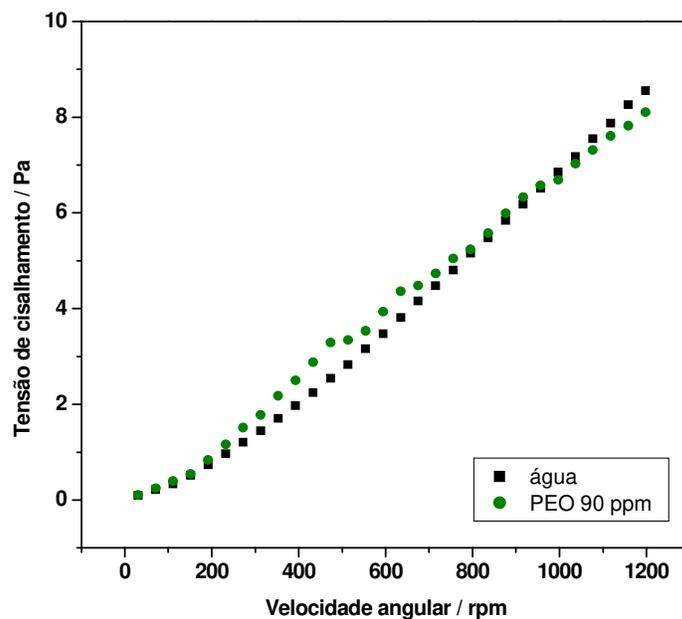


Figura 49. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 90 ppm.

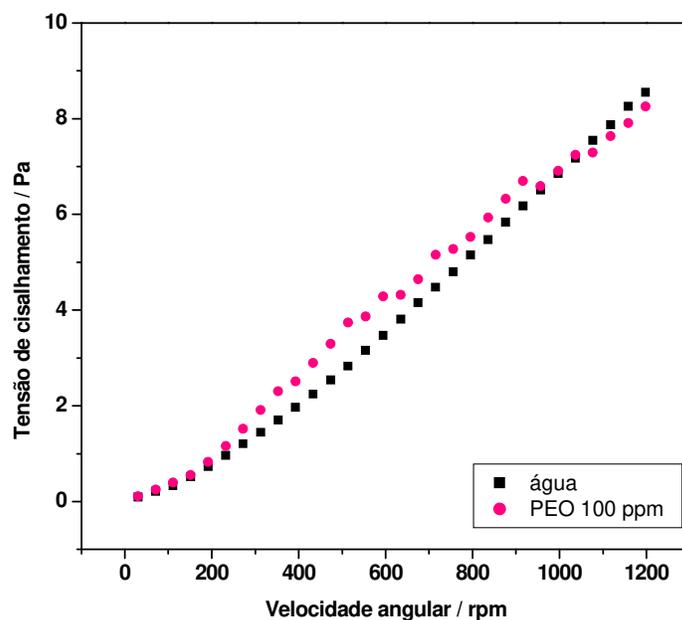


Figura 50. Curva de fluxo para PEO 8×10^6 g mol⁻¹, 100 ppm.