

REDUÇÃO DE ATRITO HIDRODINÂMICO POR AGENTES POLIMÉRICOS E A CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO MOLECULAR

Vanessa C. Bizotto¹ (UNICAMP), Edvaldo Sabadini² (UNICAMP)

¹vbizotto@iqm.unicamp.br

²sabadini@iqm.unicamp.br

Quando pequenas quantidades (da ordem de ppm) de polímeros de elevada massa molecular são dissolvidos num fluido, elevados níveis de redução de atrito hidrodinâmico (RAH) podem ser obtidos em fluxo turbulento. Tal fenômeno depende significativamente da massa molecular e flexibilidade da cadeia macromolecular, e do nível de turbulência. Um fluido contendo um agente redutor de atrito, sob fluxo turbulento, requer menor pressão para manter a mesma vazão do fluido puro. As teorias que tratam do fenômeno de RAH são ainda bastante qualitativas. Uma delas assume que as cadeias da macromolécula, sob elevado cisalhamento, sofrem alongação dinâmica, absorvendo a energia dos vórtices. A energia armazenada é então restituída como ondas elásticas, resultando na redução de atrito. Em certas condições experimentais, o atrito hidrodinâmico pode ser reduzido em até 70%. Pelo fato da solução polimérica ser continuamente submetida à ação do cisalhamento mecânico nos dutos, ocorre a quebra das moléculas do polímero, diminuindo sua eficiência e, conseqüentemente, diminui a RAH. Por este motivo, o fenômeno da RAH e as implicações da degradação mecânica são de grande interesse para aplicações tecnológicas relacionadas com o transporte de líquidos, como é o caso da produção e transporte de petróleo. Neste trabalho, serão apresentados os resultados dos estudos de degradação mecânica comparando-se dois polímeros bastante flexíveis e ambos de igual massa molecular: poli(acrilamida) (PAM) e poli(óxido de etileno) (PEO). As soluções poliméricas foram submetidas a uma taxa constante de cisalhamento por um tempo definido num reômetro rotacional. O objetivo é comparar a estabilidade mecânica das cadeias poliméricas nas mesmas condições de fluxo e, portanto, concluir qual polímero redutor de atrito seria mais adequado em bombeamento de fluidos.

redução de atrito hidrodinâmico, polímeros, cinética de degradação molecular

1. INTRODUÇÃO

1.1. Redução de Atrito Hidrodinâmico

O fenômeno de redução de atrito hidrodinâmico é estudado, dentre outros, em vários processos que envolvem o bombeamento de fluidos, pois, pode-se reduzir grandemente perdas de energia com a adição de agentes redutores de atrito hidrodinâmico. Alguns processos que utilizam técnicas de redução de atrito são: sistemas de aquecimento e resfriamento de circuitos (Choi *et al.*, 2000); extinção de incêndios (Figueredo e Sabadini, 2003); sistemas de irrigação, etc. Um dos exemplos mais significativos é a aplicação da redução de atrito em sistemas de bombeamento de petróleo, como é o caso do transporte de óleo bruto no oleoduto do Alasca, por cerca de 1300 km. A adição de redutores de atrito permite uma economia de energia em torno de 20% (Andreis *et al.*, 1989).

Várias classes de substâncias são conhecidas como redutoras de atrito. Dentre elas, temos os polímeros sintéticos, biopolímeros, suspensão de fibras, partículas sólidas e sistemas micelares capazes de produzirem macroestruturas (“wormlike”). Os polímeros sintéticos e biopolímeros são os mais estudados por serem mais eficazes na redução de atrito hidrodinâmico, sendo que estes devem ter estrutura linear, serem flexíveis e de elevada massa molar (da ordem de 10^6 g mol⁻¹). Entretanto, os polímeros têm a desvantagem de serem propensos a degradações mecânicas e térmicas (Morgan e McCormick, 1990).

Apesar dos sistemas aquosos serem os mais estudados, existe um grande interesse na redução hidrodinâmica de atrito em meios orgânicos, pois do ponto de vista fundamental, as interações polímero-solvente são diferentes em relação aos sistemas aquosos. Do ponto de vista aplicado, existe grande interesse em reduzir a energia na produção e bombeamento de combustíveis, em especial os hidrocarbonetos e etanol. Para hidrocarbonetos, os redutores de atrito utilizados são: poliisobutileno, PIB, que é bastante solúvel em óleo cru (Choi *et al.*, 1996), poliestireno (PS) (Nakken *et al.*, 2004) e poliolefinas (Nakken *et al.*, 2001). Para os sistemas aquosos, os polímeros mais estudados são poli(acrilamida) (PAM) e poli(óxido de etileno) (PEO), por produzirem índices de redução de atrito que atingem cerca de 80% em condições de laboratório (Andreis *et al.*, 1989).

Devido à dificuldade em descrever a natureza detalhada da turbulência e da diluição extrema das soluções poliméricas, não há um modelo ou teoria que o explique exatamente (Hershey e Zakin, 1967). De forma consensual, tais teorias indicam que as moléculas poliméricas interferem com a produção, desenvolvimento ou o

transporte de turbulência. Algumas consideram o comprimento da cadeia polimérica ou o raio de giração (modelos de escala de comprimento) (Virk, 1975), outras estimam o tempo de relaxação da macromolécula (escala temporal) (Lumley, 1969). Outras teorias correlacionam a habilidade das macromoléculas alterarem o balanço de energia do fluxo turbulento (teorias de energia) (Morgan e McCormick, 1990).

Porém, uma abordagem interessante da redução de atrito foi proposta por De Gennes e Tabor (1990). Esta teoria, conhecida como Teoria Elástica da redução de atrito, se baseia na interferência causada pelo polímero nas flutuações tridimensionais de velocidade que ocorrem quando a solução polimérica escoar. Estas flutuações estão relacionadas com a turbulência que ocorre no fluido, levando a produção de vórtices que crescem na forma de uma “cascata”, e conseqüentemente à perda de energia. Esta hierarquia de vórtices está descrita na teoria da cascata de Kolmogorov.

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

A frequência $(U(r)/r)$ pode ser comparada ao inverso do tempo de relaxação do polímero, $(1/t)$, que é estimado pelo modelo de Rouse-Zimm (Rouse, 1953; Zimm, 1956). Este modelo considera que os movimentos dos segmentos poliméricos (representados por esferas rígidas ligadas por molas) são regidos pelas interações hidrodinâmicas, sendo que através destes movimentos, a macromolécula armazena energia elástica e posteriormente a dissipa como energia viscosa. Este modelo produz um espectro contínuo de tempos de relaxação, correspondente aos modos coordenados das vibrações moleculares. O tempo de relaxação (t_i) para um determinado modo cooperativo da cadeia é dado por:

$$t_i = \frac{(M\eta_s[\eta])}{0,586RT\lambda_i} \quad (1)$$

onde M é a massa molar viscosimétrica média, η_s é a viscosidade do solvente, $[\eta]$ viscosidade intrínseca da solução polimérica, R é a constante dos gases, T é a temperatura da solução e λ_i são os autovalores que estão associados aos modos de vibração coordenados da cadeia polimérica. O tempo de relaxação para $\lambda_i = 1$ (Equação 1), representa o tempo que a macromolécula leva para ir do estado totalmente esticado ao seu estado de equilíbrio (enovelado).

Geralmente, as medidas de redução de atrito são obtidas em função do torque medido em reômetros rotacionais (Choi *et al.*, 2000; Cowan *et al.*, 2001) ou em tubos capilares que possuem transdutores de pressão que permitem medir diferenças de pressão (Bailey e Kolesve, 1976). Em trabalhos anteriores (Sabadini e Alkschbirs, 2001; Sabadini e Alkschbirs, 2002; Sabadini e Alkschbirs, 2004; Alkschbirs *et al.*, 2004), demonstraram que a visualização da dinâmica de deformação do fluido a partir do impacto de uma gota contra uma superfície líquida rasa, também pode ser utilizada para estudar o fenômeno.

Neste trabalho, abordamos os efeitos de redução de atrito hidrodinâmico de soluções aquosas de poli(óxido de etileno), PEO, e poli(acrilamida), PAM, submetidos no fluxo de Taylor, produzidos no reômetro rotacional. Os efeitos de concentração foram analisados. A cinética de degradação mecânica para PEO e PAM foi comparada diretamente da perda da capacidade de reduzir o atrito e, com isso, a estabilidade relativa de ambas as cadeias poliméricas é discutida.

1.2. Fluxo entre Superfícies de Cilindros Concêntricos Rotacionais (*Double Gap*)

Recentemente Nakken *et al.* (2001), apresentaram uma nova técnica para estudar a redução de atrito hidrodinâmico usando um reômetro contendo sensores cilíndricos concêntricos de parede dupla. Neste tipo de experimento, o torque necessário para deformar o fluido contendo o agente redutor de atrito, em condições turbulentas, é menor que o correspondente torque aplicado ao solvente puro. 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.

Neste sistema, as amostras são localizadas entre duas superfícies interconectadas e coaxiais com simetria cilíndrica, tipo “double gap” (representado esquematicamente na Figura 1). Um tubo coaxial (rotor) está localizado entre estas duas superfícies cilíndricas. O rotor pode rodar sobre o eixo do recipiente da amostra com uma velocidade angular selecionada ou sofrer pequenos deslocamentos angulares harmônicos. A grande superfície de contato permite obter desenvolver estudos nos quais baixas medidas de tensão de cisalhamento são requeridas. (Nakken *et al.*, 2001).

Os estudos foram desenvolvidos no reômetro usando uma geometria tipo *double gap*, que possui uma grande área superficial, adequado para soluções aquosas diluídas. Esta geometria para a água permite a obtenção do valor máximo de taxa de cisalhamento de 3900 s^{-1} (1200 rpm). Para fluidos de maior viscosidade, como é o caso do petróleo, no reômetro utilizado não é possível obter taxas de cisalhamento tão elevadas com esta geometria.

No entanto, utilizando-se o acessório do tipo cilindros concêntricos, a taxa de cisalhamento pode ser estendida para regiões que permitem caracterizar o efeito de redução de atrito hidrodinâmico.

A transição do regime de escoamento de laminar para turbulento ocorre através de diversos estágios quando a velocidade angular do rotor é aumentada. 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 (Figura 1).

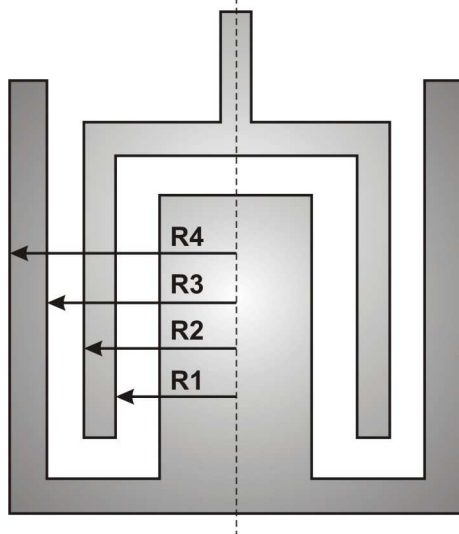


Figura 1. Ilustração esquemática do sistema *double gap* com simetria axial. O recipiente contendo a amostra é estacionário, enquanto o fino tubo cilíndrico colocado no líquido pode rodar sobre o eixo de simetria cilíndrica.

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 o número de Reynolds (Re) excede 50000.

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. Desta forma, a transição do regime laminar ao turbulento ocorre através de fases distintas quando a velocidade angular do rotor 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 que se opõem ao fluxo (vórtices de Taylor). Para grandes velocidades angulares do rotor, é formado um fluxo totalmente caótico (turbulento) em ambas as partes da amostra, localizadas do lado interno e externo do rotor (Groisman e Steinberg, 1996; Nakken *et al.*, 2001).

A curva de fluxo (tensão de cisalhamento em função da velocidade angular do rotor) pode ser bastante alterada, em relação a um fluido puro, se o agente redutor de atrito está presente. O torque aplicado pelo reômetro para se obter certa taxa de deformação é menor, quando certo nível de turbulência é atingido. As cadeias poliméricas são capazes de interagir com os micro-vórtices, produzidos na amostra de fluido, presentes em ambas as câmaras do acessório de cilindros concêntricos. Assim, outra vantagem da técnica proposta por Nakken, está relacionada com a medida da redução de atrito hidrodinâmico em ampla faixa de deformação. A elevada sensibilidade da técnica permite detectar efeitos bastante sutis, como por exemplo, aqueles relacionados com a flexibilidade das cadeias poliméricas e a interação polímero-solvente.

A magnitude da redução de atrito hidrodinâmico (RAH), pode ser determinada em qualquer nível de turbulência, dentro da faixa operacional do reômetro, usando a Equação 2.

$$\%RAH = \left(\frac{\tau_s - \tau_p}{\tau_s} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde τ_s e τ_p são as tensões de cisalhamento do solvente puro e da solução polimérica, respectivamente. Pela Equação 2, nota-se que a porcentagem de redução de atrito será tanto menor quanto menor for a tensão de cisalhamento da solução polimérica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das soluções poliméricas

Os polímeros utilizados nos experimentos foram: PEO (Aldrich) e PAM (BDH), ambos de massa molecular $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, sendo utilizados como recebidos. O solvente usado para preparar as soluções foi água deionizada (milli-Q).

As soluções poliméricas foram preparadas por gravimetria em balança analítica. Uma solução estoque foi preparada e deixada em repouso por um dia para que o polímero pudesse intumescer; após este período, esta solução foi diluída nas concentrações desejadas e colocadas num banho termostaticado a $(25,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ por aproximadamente 48 horas antes da realização dos experimentos.

2.2 Medidas Reológicas

As medidas reológicas foram feitas usando o reômetro RheoStress 1 (Haake Instrumentos), 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, $H = 55,0 \text{ mm}$ e de raios $R_1 = 17,75 \text{ mm}$, $R_2 = 18,35 \text{ mm}$, $R_3 = 20,99 \text{ mm}$ e $R_4 = 21,7 \text{ mm}$ (Figura 1). 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 e a temperatura do sistema $(25,00 \pm 0,01^\circ\text{C})$ foi mantida constante por um banho termostático (Haake DC 30) acoplado ao reômetro.

A velocidade angular foi variada de 0 a 1200 rpm, que corresponde ao intervalo de taxa de cisalhamento de 0 a 3900 s^{-1} . Durante os experimentos de degradação mecânica, a velocidade angular foi mantida constante em 1200 rpm e a tensão de cisalhamento das soluções foram medidas simultaneamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Reprodutibilidade: Curvas de Fluxo

Estes experimentos foram feitos com soluções de PAM 2 ppm, preparadas em dias diferentes, e as curvas de fluxo também obtidas em dias diferentes (Figura 2).

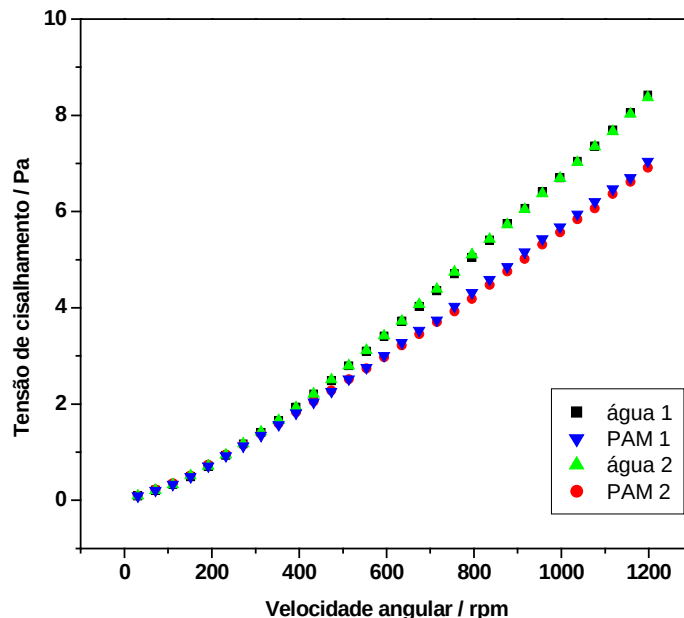


Figura 2. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular para água e soluções de PAM feitas em dias diferentes.

Pode-se observar que as curvas praticamente se sobrepõem, indicando a boa reprodutibilidade das medidas. A diferença nas curvas referentes à solução polimérica, corresponde a um erro de cerca de 2%, próximo ao relatado por Nakken e colaboradores (2001). Este pequeno desvio permite utilizar as medidas para obter porcentagens de redução de atrito de forma muito precisa. Pelo fato do equipamento manter condições bem

definidas, como a velocidade angular, gera uma situação de vórtices bem definida e, consequentemente, resultando na boa reprodutibilidade das medidas.

Ainda a cerca da Figura 2, algumas considerações podem ser feitas. Observa-se que, para baixas velocidades angulares (menores que 300 rpm), a tensão de cisalhamento praticamente não varia 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. Em torno de 400 rpm, a tensão de cisalhamento para todos os sistemas estudados aumenta em função da velocidade angular, e isto se deve a entrada no regime turbulento. Este aumento da tensão de cisalhamento se deve aos vórtices de Taylor formados, que causam resistência ao escoamento, dissipando energia. Para velocidades angulares de até 400 rpm, as curvas para a água e para as soluções poliméricas se sobrepõem. 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, numa dada velocidade rotacional, o torque requerido para girar o rotor é menor. Esta diminuição é resultado do efeito de redução de atrito.

Ao mesmo tempo em que populações de micro-vórtices são geradas e crescem, no caso das soluções poliméricas, as cadeias sofrem estiramentos. A interação das cadeias com os vórtices resulta na absorção elástica de suas energias. Sob elevado cisalhamento, as soluções poliméricas apresentam elevado grau de orientação das macromoléculas caracterizadas pela viscosidade elongacional.

3.2 Redução de Atrito Hidrodinâmico

Inicialmente, foram feitos estudos com PEO e PAM de mesma massa molecular ($5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) para verificar a concentração em que a máxima porcentagem de redução de atrito hidrodinâmico ocorre e, assim, fazer os estudos de degradação nesta concentração para ambos os polímeros. A Figura 3 mostra os resultados obtidos em função da tensão de cisalhamento, com a respectiva porcentagem de RAH, nos intervalos de concentração para PAM, na velocidade angular máxima de 1200 rpm, correspondente a situação de maior turbulência. Na Figura 4, estão os resultados para PEO.

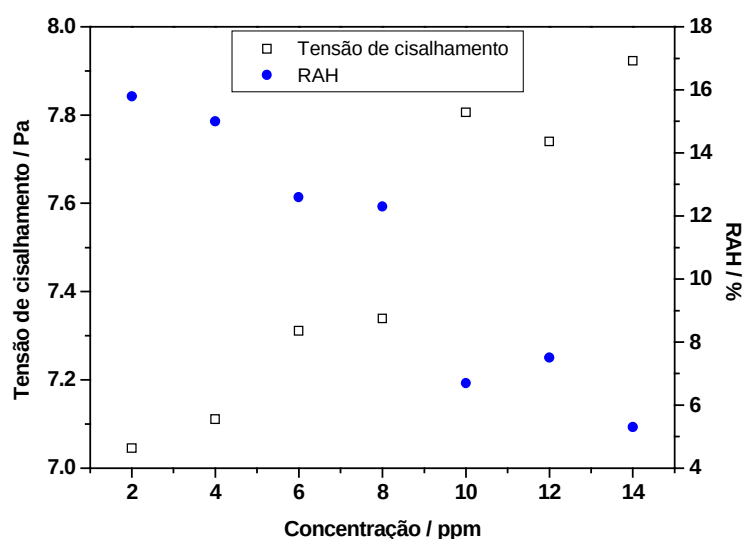


Figura 3. Tensão de cisalhamento em função da concentração da PAM. A porcentagem de RAH também está indicada no eixo oposto.

O índice de redução de atrito para a solução de PAM 2 ppm na velocidade angular de 1200 rpm é de 16%. Na literatura, (Mumick *et al.*, 1994; Cowan *et al.*, 2001) em medidas feitas num reômetro de fluxo, esse índice é de 40%, e em experimentos de impacto de gotas (“splash”) é de 55% (Bizotto, 2004). Essa diferença nos índices de RAH 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 e Alkschbirs, 2004), enquanto que no reômetro a taxa máxima é de 3900 s^{-1} , correspondente a velocidade angular de 1200 rpm.

O ponto onde ocorre a máxima diminuição da tensão de cisalhamento, ou onde a máxima RAH é atingida, ocorre em 2 ppm para PAM e em 20 ppm para PEO. Resultados semelhantes foram obtidos nos experimentos de “splash” (impacto de gotas) (Bizotto, 2004). Após esta concentração, a RAH começa a diminuir devido ao

aumento da viscosidade das soluções poliméricas, que causam uma resistência adicional ao movimento rotacional do rotor, sendo que este efeito é mais crítico para soluções de PAM.

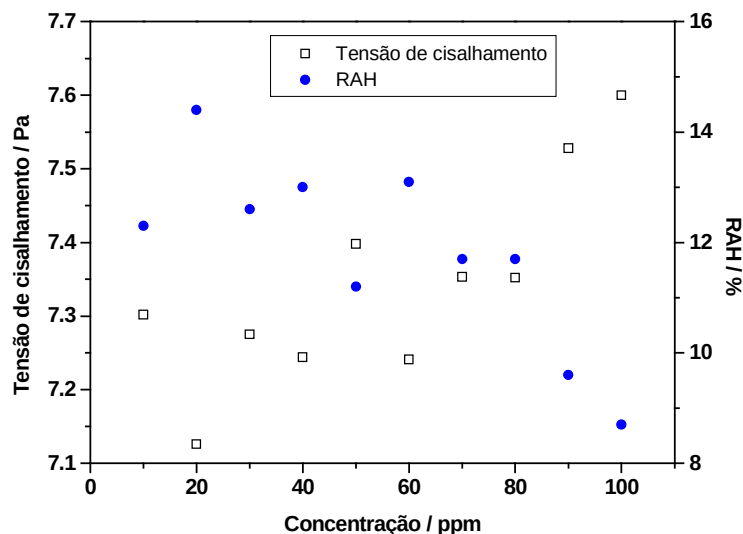


Figura 4. Tensão de cisalhamento em função da concentração da PEO. A porcentagem de RAH também está indicada no eixo oposto.

Ambos os polímeros são bastante flexíveis, possuem a mesma massa molecular e aproximadamente o mesmo tamanho de cadeia (ponta a ponta). Porém, produzem o mesmo efeito de RAH (cerca de 16%) em concentrações diferentes. Isto pode ser explicado pelo fato da fração volumétrica da PAM ser menor do que de PEO. Assim, é necessária menor quantidade de cadeias poliméricas de PAM do que de PEO para cobrir uma mesma região do espaço (Figura 5) para aniquilar uma mesma densidade de vórtices, de acordo com a teoria de De Gennes.

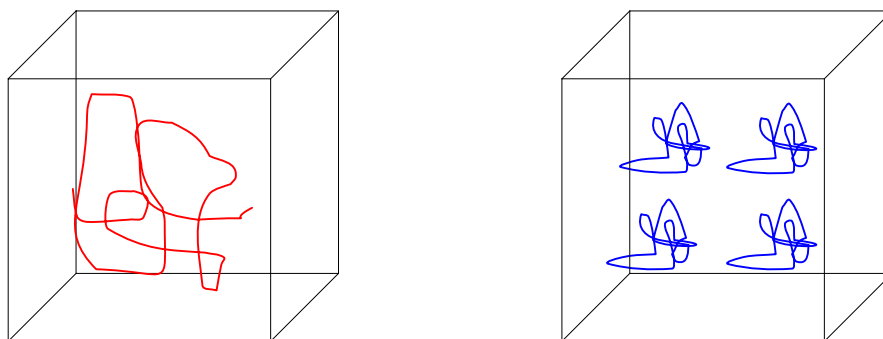


Figura 5. Representação esquemática da densidade polimérica das cadeias de PAM (à esquerda) e de PEO (à direita).

Tal comportamento das cadeias poliméricas reflete as interações polímero-solvente: a PAM interage melhor com moléculas de água do que PEO.

3.3 Estudos de Degradação

A ação mecânica (alta taxa de deformação) sobre a cadeia polimérica pode causar a degradação da mesma, diminuindo a massa molecular do polímero e, conseqüentemente, diminuindo a eficácia da redução de atrito. A degradação mecânica se refere a um processo químico, no qual a energia de ativação de cisão da cadeia polimérica é excedida pela ação mecânica, ocorrendo a ruptura da ligação química (Kim *et al.*, 2000). Na literatura (Yu *et al.*, 1979; Cowan *et al.*, 2001; Kalashnikov, 2002; Liberatore *et al.*, 2004; Vanapalli *et al.*, 2005) há um grande interesse sobre essa questão, devido às várias situações práticas no uso de polímeros como redutores de atrito. Um deles se refere ao bombeamento de fluidos.

As soluções de PEO e PAM $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 20 e 2 ppm, respectivamente, foram submetidas a velocidade angular de 1200 rpm por um período de 30 minutos e, após, obtidas novas curvas de tensão de cisalhamento em função da velocidade angular (Figura 6).

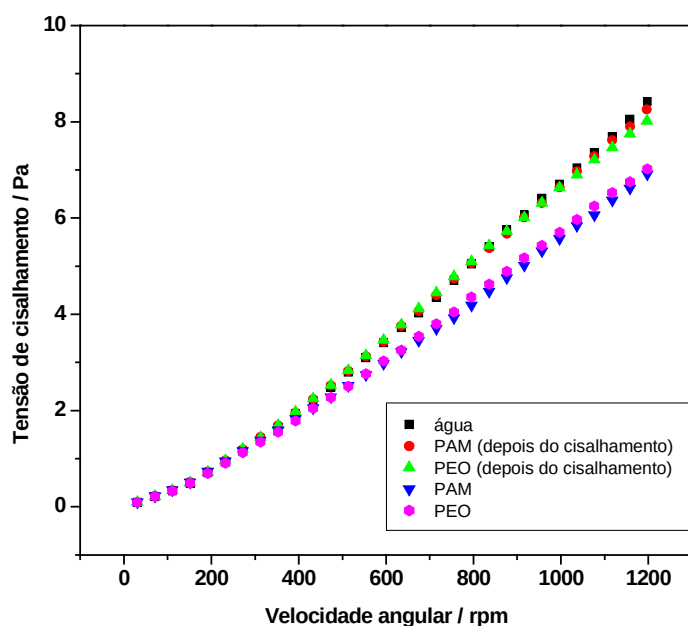


Figura 6. Tensão de cisalhamento em função da velocidade angular antes e após a degradação para soluções de PAM e PEO.

Pode-se observar que, a tensão de cisalhamento das soluções poliméricas praticamente se tornou igual a da água. Nesta situação, o polímero foi tão quebrado, transformando-se em cadeias menores que não são mais capazes de interagir com os vórtices e, portanto, reduzir o atrito.

Comparando-se as curvas para PAM e PEO, observa-se que os efeitos de degradação são mais pronunciados para soluções de PAM, ou seja, esta macromolécula estaria sendo mais quebrada do que PEO. Segundo a literatura (Kenis, 1971), a PAM seria mais resistente à degradação mecânica do que PEO devido às diferenças estruturais: PAM com grupo lateral e apenas ligações carbono-carbono na cadeia principal, e PEO com ligações carbono-oxigênio. Porém, a energia de ligação para esses elementos é muito próxima. No entanto, deve-se considerar o efeito do volume hidrodinâmico das cadeias poliméricas: pelo fato da PAM possuir a cadeia polimérica mais expandida do que a do PEO (veja Figura 5). Sendo assim, o novelo polimérico torna-se mais suscetível à quebra, quando exposta ao gradiente de velocidade do escoamento.

Foi estudada a cinética de degradação mecânica de PEO e PAM, quando soluções aquosas foram submetidas à rotação de 1200 rpm. Mediu-se simultaneamente a tensão de cisalhamento em função do tempo de cisalhamento (Figura 7). Baseado nestes resultados, estamos propondo um modelo de cinética de degradação, na qual a constante de velocidade de degradação (k) pode ser utilizada para comparação da estabilidade dos dois polímeros.

Em 1200 rpm, situação de intensa turbulência, as cadeias de PAM sofrem degradação até 900 s, fim do qual não se observa mais variação da tensão de cisalhamento, diferentemente do que ocorre para PEO, que está continuamente sendo degradado.

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

$$\frac{dC_{P,t}}{dt} = -k_P C_{P,t} \quad (3)$$

Ou de forma integrada:

$$\ln\left(\frac{c_{p,t}}{c_M}\right) = -k_p t \quad (4)$$

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 RAH 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 4 pode ser reescrita:

$$\ln\left(\frac{\tau_M}{\tau_{p,t}}\right) = -k_p t \quad (5)$$

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

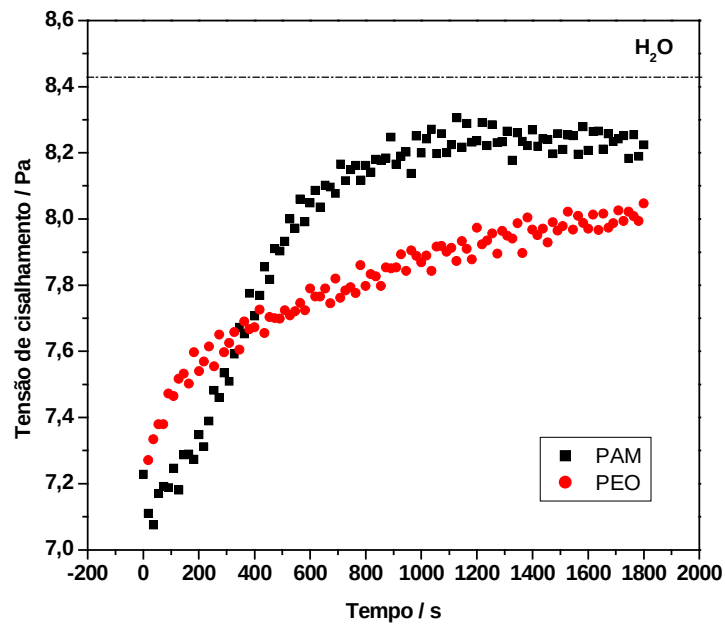


Figura 7. Tensão de cisalhamento em função do tempo de cisalhamento para soluções de PAM e PEO a 1200 rpm.

Pode-se então fazer curvas de $\ln(\tau_M / \tau_{p,t})$ em função do tempo (Figura 8), cuja inclinação será a constante de degradação para cada polímero. A correlação linear é observada nos primeiros 500 s, em concordância com o modelo.

A constante de degradação estimada para PAM foi de $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, e a de PEO, foi de $7,9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, indicando que a PAM é degradada a uma taxa de cerca de duas vezes mais rápida do que PEO. Isto está relacionado ao maior volume hidrodinâmico das cadeias de PAM, que a tornam mais vulnerável a quebra, como já discutido anteriormente.

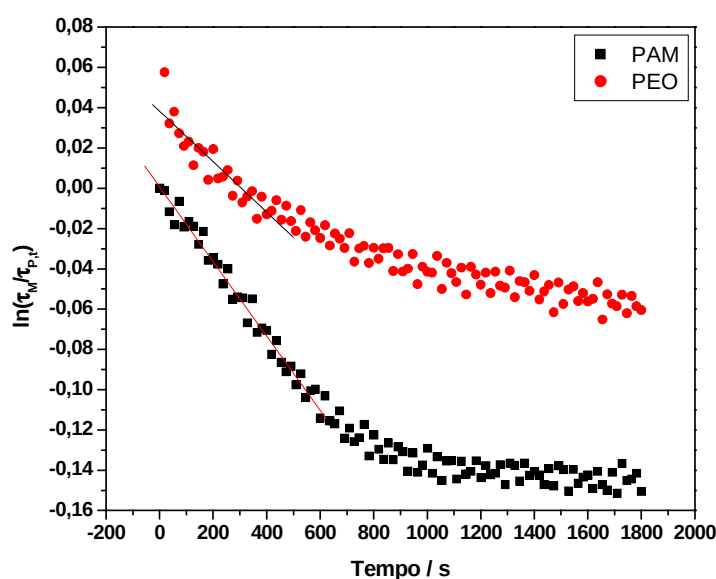


Figura 8. Curvas de cinética de degradação, feitas a 1200 rpm, para soluções de PAM e PEO. As retas em preto e vermelho indicam os intervalos considerados na obtenção do coeficiente angular.

4. Conclusões

Os efeitos de redução de atrito hidrodinâmico causados por polímeros em sistemas aquosos 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 polímeros estudados. Porém, 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 redução de atrito, como observado para ambos os polímeros. Um modelo cinético foi proposto e os resultados indicam que cadeias de PAM são mais vulneráveis a sofrer degradação, por estarem mais expandidas em solução, do que as cadeias de PEO.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a UNICAMP, FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

6. Referências

- ALKSCHBIRS, M. I.; BIZOTTO, V. C.; DE OLIVEIRA, M.; SABADINI, E.; Effects of Congo Red on the Drag Reduction Properties of Poly(ethylene oxide) in Aqueous Solution Based on Drop Impact Images, **Langmuir**, v. 20, p.11315-11320, 2004.
- ANDREIS, M.; GRÄGER, H.; KOENING, J. L.; KÖTER, M.; KULICKE, W.-M.; **Advances in Polymer Science, Polymer Characterization/Polymer Solutions**, v. 89, Springer-Verlag, Berlim, 1989.
- BAILEY, F. E.; KOLESVE, J. V.; **Poli(ethylene oxide)**, Academic Press Inc., EUA, 1976.
- BIZOTTO, V. C.; Estudos da redução do atrito hidrodinâmico de soluções de polieletrólitos através de imagens de impacto de gotas, **Dissertação de Mestrado**, UNICAMP – IQ, Campinas, 2004.
- CHOI, H. J.; JHON, M. S.; Polymer-induced turbulent drag reduction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p.2993-2998, 1996.
- CHOI, H. J.; KIM, C. A.; SOHN, J.; JHON M. S. An exponential decay function of polymer degradation in turbulent drag reduction. **Polym. Deg. Stability**, v. 69, p.341-346, 2000.
- COWAN, M. E.; HESTER, R. D.; MCCORMICK, C. L.; Water-soluble polymers. LXXXII. Shear degradation effects on drag reduction behavior of dilute polymer solutions, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 82, p. 1211, 2001.
- DE GENNES, P. G.; **Introduction to Polymer Dynamics**, Cambridge University Press, UK, 1990.

- FIGUEREDO, R. C. R; SABADINI, E.; Firefighting foam stability: the effect of the drag reducer poly(ethylene) oxide. **Colloids Surf. A**, v. 215, p.77-86, 2003.
- GROISMAN, A.; STEINBERG, V.; Couette-Taylor flow in a dilute polymer solution, **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p.1480-1483, 1996.
- 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.**, v. 22, p. 1847, 1967.
- KALASHNIKOV, V. N.; Degradation accompanying turbulent drag reduction by polymer additives, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 103, p. 105-121, 2002.
- KENIS, P. R.; Turbulent flow friction reduction effectiveness and hydrodynamic degradation of polysaccharides and synthetic polymers, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 15, p. 607, 1971.
- KIM, C. A.; KIM, J. T.; LEE, K.; CHOI, H. J.; JHON, M. S.; Mechanical degradation of dilute polymer solutions under turbulent flow, **Polymer**, v. 41, p. 7611, 2000.
- LIBERATORE, M. W.; BAIK, S.; MCHUGH, A. J.; HANRATTY, T. J.; Turbulent drag reduction of polyacrilamide solutions: effect of degradation on molecular weight distribution, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v. 123, p. 175, 2004.
- MUMICK, P. S.; HESTER, R. D.; MCCORMICK, C. L.; Water soluble copolymers. 55: N-isopropylacrylamide-co-acrylamide copolymers in drag reduction: effect of molecular structure, hydration, and flow geometry on drag reduction performance, **Polym. Eng. Sci.**, v. 34, p. 1419, 1994.
- LUMLEY, J. L.; Drag reduction by additives, **Ann. Rev. Fluid Mech.**, v. 1, p. 367, 1969.
- 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.**, v. 15, p. 507-549, 1990.
- 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.**, v. 97, p. 1-12, 2001.
- NAKKEN, T.; TANDE, M.; NYSTRÖM, B.; Effects of molar mass, concentration and thermodynamic conditions on polymer-induced flow drag reduction. **Euro. Polym. J.**, v. 40, p. 181-186, 2004.
- ROUSE JR., P. E.; A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers, **J. Chem. Phys.**, v. 21, p. 1272-1280, 1953.
- SABADINI, E.; ALKSCHBIRS, M. I.; Drag reduction studied by splashing visualization, **J. Visualization**, v. 4, p. 217-222, 2001.
- SABADINI, E.; ALKSCHBIRS, M. I.; Drag reduction in polymer solutions based on splash visualization, **Exp. Fluids**, v. 33, p. 242-248, 2002.
- SABADINI, E.; ALKSCHBIRS, M. I.; Drag reduction of poly(ethylene oxide) aqueous solutions based on drop impact images, **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 1183-1188, 2004.
- VANAPALLI, S. A.; ISLAM, M. T.; SOLOMON, M. J.; Scission-induced bounds on maximum polymer drag reduction in turbulent flow, **Phys. Fluids**, v. 17, 2005.
- VIRK, P.S.; Drag reduction fundamentals, **AIChE J.**, v. 21, p.625-656, 1975.
- YU, J. F. S.; ZAKIN, J. L.; PATTERSON, G. K.; Mechanical degradation of high molecular weight polymers in dilute solution, **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 23, p. 2493, 1979.
- ZIMM, B. H.; Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss, **J. Chem. Phys.**, v. 24, p. 269-278, 1956.

HYDRODYNAMIC DRAG REDUCTION BY POLYMER AGENT AND KINETIC OF MOLECULAR DEGRADATION

The presence of very small amounts (in the range of ppm) of high-MW polymers dissolved in a fluid produces high levels of drag reduction (DR) in a turbulent flow. This phenomenon is highly dependent not only on polymer-MW, but also on the flexibility of the macromolecular chain, and the level of turbulence. A fluid containing a DR agent in a turbulent flow requires a lower pipe flow pressure gradient than the pure fluid to produce the same flow rate. The theories for DR are necessarily complex. One theory assumes that the added macromolecules, under high shear, undergo a dynamic chain elongation, absorbing the energy of the eddies in the flow. This energy is then dissipated as elastic shear waves, producing such phenomenon. DR levels may reach 70% under laboratory conditions. However, the high shear induce break of the macromolecules chain, and reduce the hydrodynamic drag reduction. Consequently, the phenomenon and kinetic of the molecular degradation has become of considerable engineering interest, mainly in pumping processes, as such those involved in oil production and transportation. This work presents the DR results of the molecular degradation in water of two flexible polymers of similar molecular weight: polyacrilamide (PAM) and poly(ethylene oxide) (PEO). The polymer solutions were submitted under high shear by fixed amount of time in a rotational rheometer. The purpose is compare mechanical stability of the molecular chain and infers which polymer is more efficient in pumping processes.

hydrodynamic drag reduction, polymers, kinetic of molecular degradation

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.