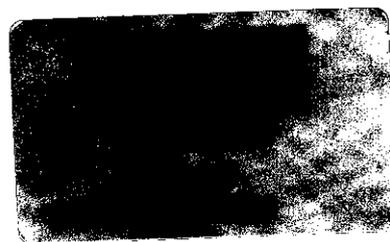


Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química



**ESTUDO DO RECOBRIMENTO DE ESPUMAS
DE COMBATE A INCÊNDIO SOBRE A
SUPERFÍCIE DE LÍQUIDOS INFLAMÁVEIS**

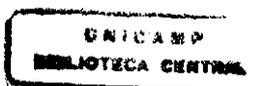
Dissertação de Mestrado

Karoline Carula

Orientação

Edvaldo Sabadini

2000



*“Toda ciência seria supérflua, se a
aparência exterior e a essência das
coisas coincidissem diretamente”*

Karl Marx

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais, Rogério e Alaíde, e minha irmã, Aline, pelo apoio, amor e carinho que sempre me deram; toda minha família; ao meu namorado Maurício pelo apoio, amor e, principalmente, paciência nos momentos difíceis; ao Professor Edvaldo pela orientação e amizade; a todos amigos, principalmente a Giselle, Cíntia, Regina, Anabela, Eduardo que deram grande apoio; aos colegas de laboratório, em especial Melissa, Rita e Walcyr; ao Instituto de Química, especialmente ao Sr. Fontana e Marcos; à Unicamp, à 3M do Brasil e seus funcionários Marina e Marcelo que deram grande apoio; à REPLAN e ao CNPq.

Resumo

Para extinguir o fogo em líquidos inflamáveis são utilizadas espumas que possuem alta estabilidade. Essas espumas são constituídas de tensoativos perfluorados, que são os responsáveis pela sua alta eficiência na extinção de incêndios. Neste projeto foi realizado um estudo sobre a velocidade de recobrimento destas espumas em função de alguns parâmetros como: natureza química e temperatura do líquido inflamável, concentração do agente espumante e presença de fogo.

Foram escolhidos n-hexano, gasolina, óleo diesel e etanol como líquidos inflamáveis; utilizou-se líquidos geradores de espuma, LGE (formulação em solução aquosa contendo surfatantes perfluorados e hidrocarbonados) e FC-600F (constituído por LGE e solução polimérica).

O sistema utilizado para efetuar esse estudo foi desenvolvido neste projeto, e é constituído de um dispositivo gerador de espuma e um reservatório aberto que contém o líquido inflamável. Os estudos sobre recobrimento da espuma sobre a superfície dos líquidos inflamáveis foram realizados a partir de imagens obtidas por uma câmera CCD. As imagens foram posteriormente digitalizadas e tratadas através de um programa gráfico. A velocidade de recobrimento foi determinada a partir da área recoberta pela espuma em cada instante.

Os resultados obtidos mostraram-se reproduzíveis e permitiram avaliar a influência dos vários parâmetros sobre a velocidade de recobrimento da espuma. Observou-se que a velocidade de recobrimento da espuma nas condições estudadas é praticamente independente da temperatura e da natureza química do hidrocarboneto. No caso do recobrimento sobre etanol, a presença do polímero é fundamental na cobertura da superfície. Observou-se que a velocidade de recobrimento sobre a superfície de hidrocarbonetos é aproximadamente três vezes maior do que sobre superfície de etanol.

Os ensaios realizados em campo de prova mostraram que a velocidade de recobrimento sobre a superfície de etanol em chamas é praticamente a mesma em relação à superfície sem combustão.

Abstract

An aqueous mixture of perfluorinated and hydrocarbon surfactants is used in fire fighting of B class material (flammable liquids). The foams generated from that solutions (called AFFF aqueous film-forming foam) produces a thin aqueous film with low surface tension, allowing an efficient extinguishment of the fire. Although there are several standard tests to verify the efficiency of the foam, such tests are usually based just on the time required to extinguish.

In this work, a systematic study was carried out to verify the influence of some parameter like the chemical nature of the flammable liquid, (hexane, gasoline, diesel and ethanol), temperature and others, on the velocity of foam covering.

The project involved the construction of an apparatus to produce a controlled foam that was released on the surface of flammable liquids. Images of the foam covering the surface were obtained using a CCD camera. The images were digitalized using a frame- grabber board, and the area covered by the foam in each time, was determined using graphic software.

Hydrocarbon liquids showed a very small dependence of the velocity on the parameters. The covering velocity for the hydrocarbons surfaces is almost three times smaller than for ethanol.

The influence of fire on the covering velocity was also studied through tests which were performed in the safety area of 3M-Sumaré-SP. These tests have been shown that there is a small influence of fire on the covering velocity.

Curriculum vitae

Dados Pessoais

Nome- Karoline Carula

Nascimento- 02 /09 /1974

Endereço- Rua Carlos Franco da Silveira, 2672, Jardim Carlos Gomes,
Pirassununga, S.P.

E-mail- kcarula@bol.com.br

Formação Acadêmica

Licenciatura em história pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Término previsto para 12/2002

Bacharelado em história pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Término previsto para 06/2002

Mestrado em química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Tema da dissertação- "Estudo do recobrimento de espumas de combate a
incêndio sobre superfícies de líquidos inflamáveis"

Orientador- Edvaldo Sabadini

Término- 05/2000

Licenciatura em química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Término- 12/1999

Bacharelado em química tecnológica pela Universidade Estadual de Campinas
(Unicamp)

Término- 12/1996

Trabalhos Apresentados em Congressos

Carula, K., Sabadini, E., "Estudo do deslizamento de espumas de combate a incêndio sobre superfícies de líquidos inflamáveis", 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (1999)

Carula, K., Sabadini, E., Rossi, "Aplicação de poli(óxido de etileno) em espumas usadas para extinção de incêndios", Advances in University Research/ 3M do Brasil (1998)

Carula, K., Lutfi, M. e outros, "Perfil do aluno de licenciatura de química da Unicamp", XVII Encontro de Debates sobre o ensino de química (1997)

Carula, K., Cosso, R. G., Souza, E. F., Galembeck, F., "Obtenção de nanopartículas de polifosfatos", 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (1996)

Monteiro, V. A. R., Carula, K., Souza, E. F., Galembeck, F., "Modificação do espectro de absorção u.v. do polifosfato de ferro (III)", 19^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (1996)

Conhecimento em Línguas

Inglês- conhecimento avançado de leitura e boas noções de conversação e escrita

Francês- boas noções de leitura e escrita

Experiência Profissional

Auxiliar didático de Físico Química Experimental I para curso de química da Unicamp

Período- 08 a 12/1999

Auxiliar didático de Química Orgânica II para curso de engenharia química da Unicamp

Período- 03 a 07/1999

Monitoria no programa "Seu Colégio na Unicamp" (09/2001)

Professora de química na E. P. S. G. "Porphyrio da Paz" (Paulínea- S.P.)

Período- 04 a 07/1997

*Subcrevo-me,
Campinas, 02 de março de 2001.*



Karoline Carula

Objetivos

O objetivo principal desta Dissertação envolve estudos sobre a influência de alguns fatores como: natureza química e temperatura do líquido inflamável, concentração de solução formadora de espuma de combate a incêndio (AFFF) e mesmo fogo; sobre a velocidade de recobrimento de espumas geradas a partir de soluções de AFFF. Os estudos se baseiam nas imagens da evolução da espuma sobre a superfície dos líquidos, obtidas por uma câmera CCD. O Projeto envolve a construção de um aparato que é composto por um reservatório para líquidos inflamáveis, um dispositivo para gerar a espuma de AFFF em condições controladas. As imagens gravadas das espumas são digitalizadas e a área recoberta pela espuma é determinada através de um programa para tratamento de imagens.

Índice

I. Ciência de Espumas.....	1
II. Espumas usadas em combate a incêndio.....	10
III. Aspectos gerais do projeto.....	17
III.1. Desenvolvimento do sistema gerador de espuma.....	17
III.2. Produção da espuma.....	19
III.3. Obtenção das imagens digitais e tratamento de dados.....	20
III.4. Natureza química do LGE e FC-600F.....	21
III.5. Fator de expansão e velocidade de drenagem.....	22
III.5.1. Fator de expansão.....	22
III.5.2. Estudo da velocidade de drenagem das espumas geradas a partir de LGE e FC-600F.....	24
III.6. Estudo da estrutura das bolhas das espumas de LGE e FC-600F.....	26
IV. Estudos realizados em superfície de solventes apolares.....	30
IV.1. Procedimentos experimentais.....	30
IV.1.1. Curva de calibração.....	30
IV.1.2. Estudo sobre a reprodutibilidade das medidas de recobrimento.....	30
IV.1.3. Estudo sobre a influência da concentração de LGE na velocidade de recobrimento de n-hexano.....	31
IV.1.4. Estudo da influência da temperatura sobre o recobrimento.....	31
IV.1.5. Estudo com líquido gerador de espuma comercial.....	31
IV.1.6. Estudos em superfície de gasolina e óleo diesel.....	31
IV.2. Resultados e discussão.....	32

IV.2.1. Curva de calibração.....	32
IV.2.2. Estudo sobre a reprodutibilidade das medidas de recobrimento.....	33
IV.2.3. Mecanismo proposto para o recobrimento da espuma sobre o n-hexano.....	35
IV.2.4. Estudo sobre a influência da concentração do LGE na velocidade de recobrimento de n-hexano.....	38
IV.2.5. Estudo da influência da temperatura do n-hexano sobre o recobrimento.....	40
IV.2.6. Estudo com líquido gerador de espuma comercial.....	42
IV.2.7. Estudos em superfície de gasolina e óleo diesel.....	43
V. Estudos realizados em superfície de solvente polar.....	45
V.1. Procedimentos experimentais.....	45
V.1.1. Estudo do recobrimento da espuma de LGE sobre o etanol..	45
V.1.2. Estudo sobre a influência da concentração do FC-600F na velocidade de recobrimento do etanol.....	45
V.1.3. Estudo da influência da temperatura sobre o recobrimento...	45
V.1.4. Estudo da solubilidade do formador de filme polimérico.....	46
V.2. Resultados e discussão.....	46
V.2.1. Estudo com líquido gerador de espuma comercial.....	46
V.2.2. Estudo da influência da temperatura sobre o recobrimento...	51
VI. Recobrimento da espuma sobre superfície em chamas. Estudos realizados em campo de prova.....	54
VI.1. Procedimentos experimentais.....	54
VI.1.1. Filmagem dos experimentos.....	54
VI.1.2. Teste com solvente apolar.....	56
VI.1.3. Teste com solvente polar.....	57
VI.2. Resultados e discussão.....	58
VI.2.1. Teste com solvente apolar.....	58
VI.2.2. Teste com solvente polar.....	59

Conclusão	64
Apêndices	66
Apêndice 1	66
Apêndice 2	68
Apêndice 3	69
Apêndice 4	71
Bibliografia	72

I. Ciência de espumas

Espumas líquidas são sistemas dispersos constituídos por uma fase contínua líquida e uma dispersa gasosa. São termodinamicamente instáveis pois possuem alta área superficial e, conseqüentemente, alta energia de superfície. Apresentam uma estrutura tridimensional que se origina do agrupamento das células que formam a espuma.¹⁻³

Os três principais métodos para formação de filmes de espumas são: agitação, batimento do líquido ou borbulhamento do gás no líquido.¹ A concentração dos surfatantes e o método utilizado para gerar espumas influem diretamente em suas características; a uniformidade no tamanho e na distribuição das bolhas, grau de dispersividade estão sujeitos a irregularidades de acordo com o dispositivo através do qual o gás é introduzido.⁴⁻⁷

O tamanho da bolha formada em um orifício contido em uma placa é função de seu diâmetro, da velocidade do fluxo de ar e do ângulo de contato da solução com a placa.^{2,8-10} O diâmetro de uma bolha (assumindo uma forma esférica) é sempre maior que o diâmetro do orifício pelo qual ela é gerada.^{2,8,9}

Existem dois tipos principais de geometria observadas em espuma: a esférica e a poliédrica.¹¹⁻¹⁴ As células esféricas são observadas quando a espuma é recém preparada. Neste estágio, as bolhas pequenas são separadas por um filme líquido viscoso e espesso, o que torna maior a distância entre as bolhas de gás. Esse tipo de morfologia é desejado em muitas aplicações como espumas de combate a incêndio, espumas de barbear, *milk shake* e outros.¹¹ Em muitas aplicações industriais são desejadas espumas na forma esférica, que tenham longo tempo de vida, para isso é necessária uma formulação que estabilize a espuma, pois esse é um estágio transitório.

Após a drenagem, a espuma passa a ter uma geometria poliédrica, formada por filmes finos. Esse tipo de geometria também é conseguido com líquidos pouco viscosos. As bolhas apresentam a forma de dodecaedros pentagonais; porém, o arranjo com essa geometria não preenche todo espaço.^{7,14} Além de pentagonais

as espumas também possuem geometrias hexagonais e tetragonais, e o número médio de filmes que compõem uma célula é próximo de quatorze.⁷ O b-tetradecaedro, poliedro formado por quatro superfícies hexagonais, duas e oito pentagonais é considerado o melhor modelo representativo das células de espuma para alguns pesquisadores.¹⁵

Plateau após uma série de estudos postulou duas leis, baseadas na minimização da área superficial, a respeito da geometria de bolhas.^{1,11,14} Segundo essas leis, três filmes adjacentes encontram-se ao longo de uma linha curva com ângulos de 120° entre eles; ou quatro linhas, cada uma formada pela interseção de três filmes, encontram-se em um ponto, com ângulos de $109^\circ 28' 16''$ entre cada par de linhas adjacentes.^{11,14,16}

As leis de Plateau são a base para explicação da estrutura de espumas. Essas leis gerais levam em conta a minimização da superfície requerida para conter uma quantidade de gás a uma dada temperatura e pressão interna média. Essa pressão também determina a curvatura média do filme líquido.¹³

Os encontros dos filmes das células formam colunas de líquido, conhecidas como canais de Plateau. Devido à curvatura interfacial, nos canais de Plateau a pressão é menor e o filme é mais espesso, o que leva a uma sucção capilar para os pontos de interseção, semelhantes a triângulos, mas com as faces curvas^{9,17,18} (Figura 1).

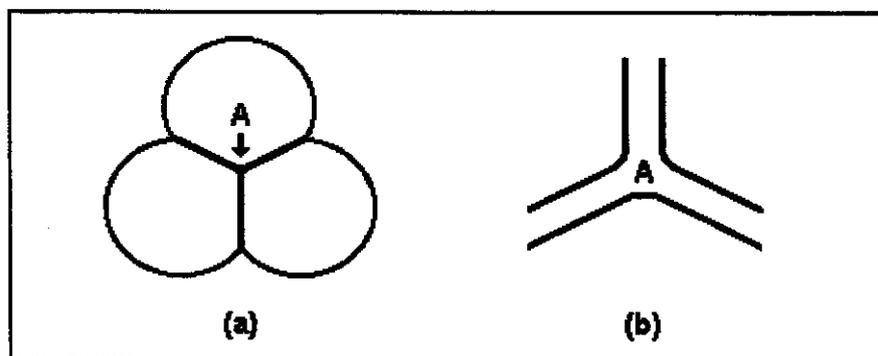


Figura 1. Esquema representando os canais de Plateau.¹³

O gás contido nas bolhas de espuma tende a se difundir, diminuindo a energia livre da espuma; a pressão interna das bolhas depende do seu raio de curvatura e é maior que a pressão atmosférica externa. A difusão do gás ocorre das células menores (onde a pressão é maior) para as adjacentes maiores.¹¹⁻¹⁴ Quando ocorre essa difusão a célula se rompe, provocando a movimentação do filme líquido e, desta maneira, rearranjando as células da espuma.

A gravidade e a sucção capilar são fatores que provocam a drenagem do filme líquido presente na espuma. O líquido flui para baixo devido à sua densidade maior que a da fase gasosa, e essa drenagem resulta em um acúmulo da fase contínua no fundo.^{7,14} A gravidade age diretamente no filme e indiretamente através dos canais de Plateau. O líquido é também succionado em direção aos canais de Plateau, onde a pressão local é menor.^{9,17} A drenagem nos canais de Plateau forma um gradiente de tensão superficial que é oposto à gravidade.

Como consequência da drenagem, as células da espuma afinam até atingir uma espessura crítica a partir da qual sofrem ação de forças como van der Waals e eletrostática. A teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) mostra quantitativamente a interação entre filmes finos e dispersões.^{2,17,19-21} Nesta teoria a pressão de ruptura de um filme fino é determinada pelas interações de van der Waals (Π_{vw}), componente molecular e da dupla camada elétrica (Π_{el}), com dimensões de pressão. A pressão de ruptura, considerando-se pequenas perturbações na interface, pode ser definida como:

$$\Pi = \Pi_{vw} + \Pi_{el}$$

Sendo $\Pi_{vw} < 0$, as forças de van der Waals favorecem a instabilidade do filme; ocorre transferência de moléculas de região mais espessas e de menor energia potencial, devido às interações com o maior número de moléculas presentes. Assim, as forças intermoleculares provocam o afinamento do filme. Já $\Pi_{el} > 0$ e a repulsão entre as duplas camadas elétricas das superfícies do filme exercem efeito estabilizador sobre ele, opondo-se à drenagem.¹³

Ao ser exposta à luz branca, sucessivas bandas de cores aparecem devido à interferência do raio luminoso no filme líquido. Ao incidir sobre a superfície frontal do filme, o raio luminoso sofre refração e é refletido pela superfície posterior^{14,21} O afinamento subsequente do filme líquido ocorre até a formação de um filme negro estável, que tem espessura da ordem de 10 Å.³

Um fator importante característico da espuma, que pode ser determinado com relativa facilidade, é o fator de expansão, ou coeficiente de multiplicidade, k , que é definido como:²²

$$k = \frac{\text{volume de espuma}}{\text{volume de líquido gerador drenado}}$$

Através do coeficiente de expansão é possível relacionar, intrinsecamente, os volumes de gás e de líquido presentes na espuma.²³

O termo estabilidade da espuma se refere à resistência intrínseca da lamela a diminuir a área interfacial e não a estabilidade termodinâmica.^{21,24} Existem muitos métodos para a caracterização da estabilidade de espumas, que sofre a influência de diversos fatores.²⁵⁻²⁸ A presença de um líquido altamente viscoso provoca o atraso da drenagem, tornando a espuma mais estável. O Efeito Gibbs-Marangoni introduz uma resistência a deformações durante o afinamento do filme. Deformações que levam a um gradiente de tensão superficial fortalecem os filmes permitindo que ele resista a distúrbios locais.²⁹ Portanto, os fatores que influenciam a estabilidade da espuma e o tempo de vida dos filmes finos são governados por propriedades superficiais dinâmicas no sistema, assim como tensão superficial e viscoelasticidade da superfície.²⁹

Particularmente, a questão da estabilidade e destruição das células de espumas sobre a superfície de líquidos é muito importante para este Projeto de Mestrado, uma vez que no processo de recobrimento da superfície líquida, a velocidade de destruição das células de espuma pode ser um fator determinante. Será apresentada, a seguir, uma breve introdução sobre a interação de espumas sobre óleos e álcoois.

Dois tipos de agentes diferentes podem causar mudanças na estabilidade da espuma- um é um agente antiespumante que, adicionado na solução geradora de espuma, inibe ou previne a formação desta; e o outro é o destruidor de espumas (*defoaming*), que quebra a espuma depois de pronta. A separação clara entre antiespumante e destruidor de espuma é necessária pois o mecanismo de ação dessas substâncias é diferente; por exemplo, álcoois são bons destruidores de espuma mas ruins como antiespumantes.⁹ O destruidor de espuma é o agente que nos interessa pois os óleos e álcoois, durante um incêndio (em um reservatório contendo estas substâncias), só interagirão com a espuma pronta. Os destruidores de espuma também podem ser adicionados para eliminar espuma pré-existent, sua ação começa nas células mais externas da espuma.

A presença de óleo pode estabilizar ou desestabilizar espumas.³⁰⁻³⁴ Quando soluções de surfatante estão acima da concentração micelar crítica (cmc), o óleo pode ser encontrado em duas formas: solubilizado dentro das micelas e como macroemulsões ou gotas de óleo. O efeito do óleo na estabilidade vai depender de como ele está, solubilizado ou emulsificado e se o filme de pseudoemulsão é estável ou não.^{2,9,30} Essas possibilidades estão apresentadas esquematicamente na Figura 2.

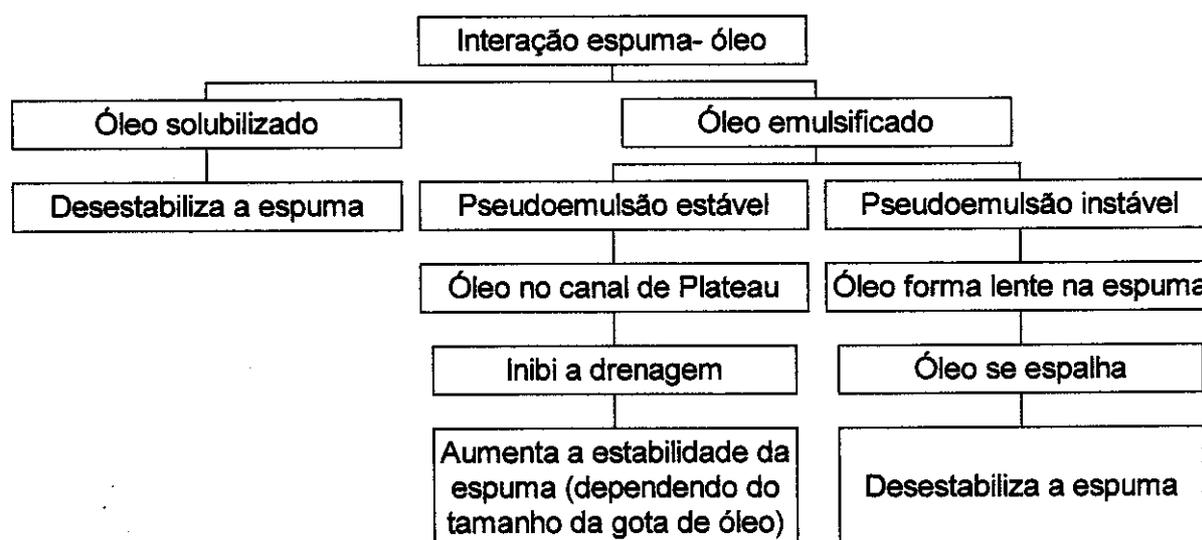


Figura 2. Fluxograma da interação espuma óleo.³⁰⁻³²

A solubilização do óleo na espuma depende do tamanho da gota de óleo, se este está solubilizado ele absorve as moléculas de surfatantes provocando uma fragilização na lamela da célula de espuma.³¹

Quando o óleo está emulsificado nos canais de Plateau, ele pode formar filmes de emulsão e de pseudoemulsão, Figura 3.

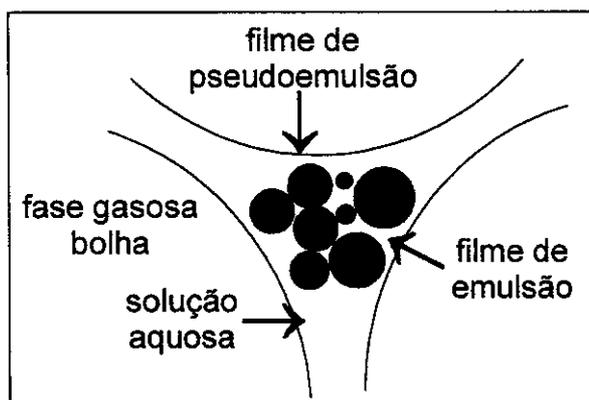


Figura 3. Sistema de óleo emulsificado nos canais de Plateau da espuma.⁹

Se o filme de pseudoemulsão é estável, ele fica parado no canal de Plateau inibindo a drenagem do líquido por este canal; se o filme de pseudoemulsão é instável, ele forma uma "lente" de óleo e esta se espalha desestabilizando a espuma, Figura 4.

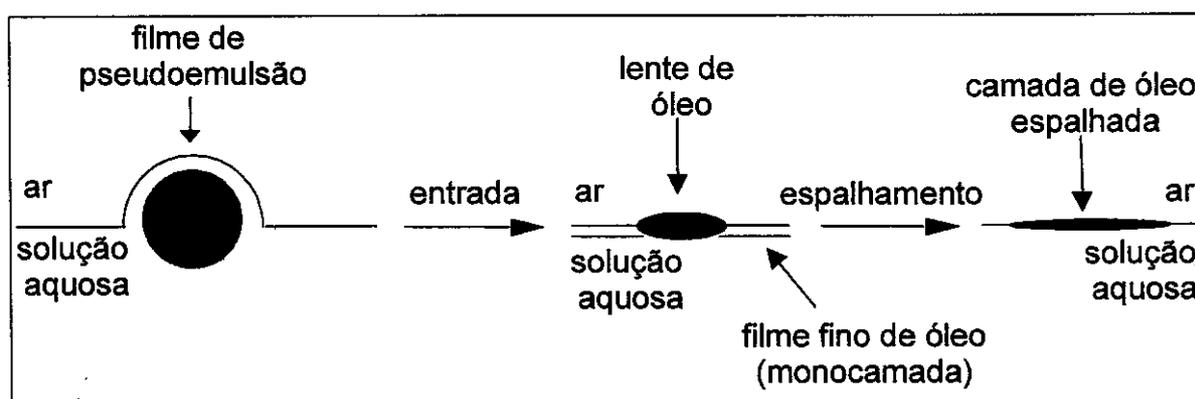


Figura 4. Gota de óleo se aproximando da interface ar/ água e depois que ela entra na interface e forma uma lente.³⁵

Dois coeficientes, de entrada (E) e de espalhamento (S) podem ser definidos, os quais são derivados da mudança de energia livre quando a gota de óleo entra na interface ar/ água ou se espalha, Figura 4.

Os coeficientes são dados por:^{9,30,32}

$$E = \gamma_{w/a} + \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a}$$

$$S = \gamma_{w/a} - \gamma_{w/o} - \gamma_{o/a}$$

onde, $\gamma_{w/a}$ e $\gamma_{o/a}$ são as tensões superficiais da fase aquosa e do óleo, respectivamente, e $\gamma_{w/o}$ é a tensão da interface óleo/ água.

Se $E > 0$, a gota entra na superfície ar/água, se $S > 0$ o óleo se espalha formando um filme duplex provocando a ruptura da célula de espuma.^{30,31}

No caso da interação entre álcoois e espumas ocorre a transformação de um filme de espuma simétrico estável para um assimétrico (assim designado por conter moléculas do álcool adsorvidas no filme) instável^{36,37} (Figura.5). Álcoois de cadeia curta, por serem solúveis em meio aquoso, impedem a adsorção do espumante na interface solução aquosa/ álcool.

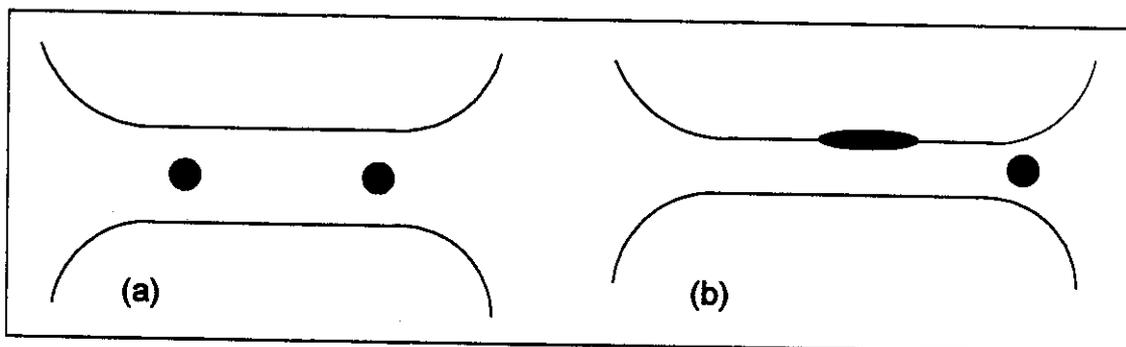


Figura 5. Formação de um filme assimétrico produzido durante o processo de afinamento de um filme de espuma com álcool, representado pela mancha escura: (a) filme simétrico, (b) filme assimétrico.³⁶

O coeficiente de espalhamento, no caso, é dado por:³⁶

$$S = \gamma_A - \gamma'_{B(A)} - \gamma_{AB}$$

onde, γ_A é a tensão superficial do líquido A puro; $\gamma'_{B(A)}$ é a tensão superficial do espalhamento do líquido B, saturado com A; e γ_{AB} é a tensão interfacial quando os dois líquidos estão mutuamente saturados. O coeficiente de espalhamento é uma condição necessária, mas não o suficiente para garantir a estabilidade do filme. Do mesmo modo, o coeficiente de espalhamento negativo é suficiente mas não necessário para a instabilidade do mesmo. Cálculos da energia de interação de van der Waals em filmes e $S < 0$ mostram que, filmes aquosos em líquidos orgânicos são termodinamicamente instáveis.³⁶ A estabilidade de filmes aquosos assimétricos em líquidos orgânicos é determinada pelas propriedades da camada do surfatante na interface ar/ líquido orgânico. A estabilidade pode aumentar em álcoois de cadeia longa.³⁶ Esta estabilização é maior se o tamanho da cadeia do álcool for próximo ao tamanho da cadeia do surfatante¹⁰, Figura 6.

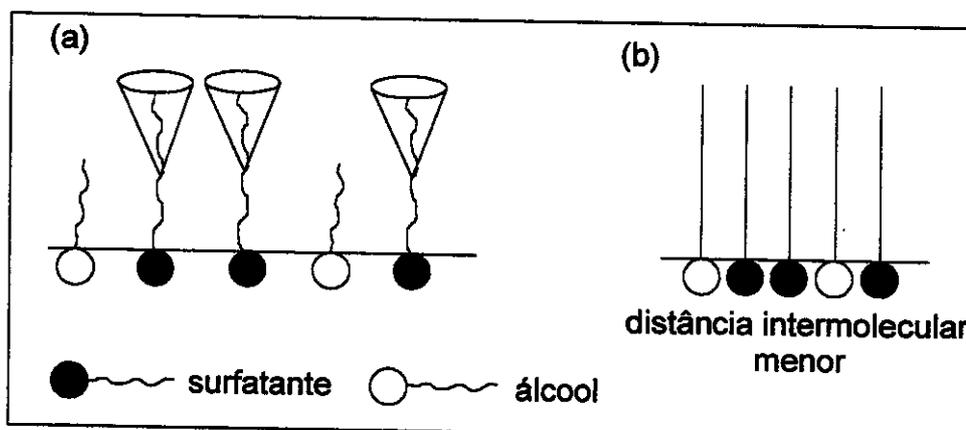


Figura 6. Esquema do efeito da compatibilidade do comprimento da cadeia: (a) comprimento da cadeia do surfatante maior que a do álcool; (b) igual comprimento entre as cadeias do surfatante e do álcool.¹⁰

Quando as moléculas de surfatante possuem uma cadeia maior que as do álcool, Figura 6(a), a distância entre elas e suas mobilidades de cadeia são maiores (representadas pelos cones de rotação e oscilação da cadeia, indicados na Figura 6 a), o que causa uma instabilidade no filme de espuma. Se o

comprimento das cadeias é igual, as moléculas ficam mais coesas e o filme fica mais rígido (Figura 6 b), acarretando uma estabilidade maior.

II. Espumas usadas em combate a incêndio

A extinção e o combate ao fogo sempre foram fontes de grande atenção.^{38,39} A água é o mais antigo agente aplicado no controle de incêndios. A água é eficientemente usada na extinção do fogo devido às suas propriedades térmicas: sua mudança de estado físico de líquido para vapor é capaz de diminuir a concentração de oxigênio sobre o incêndio; o calor de vaporização, que é 40,66 kJ.mol⁻¹, remove o calor de combustão do processo.³⁹

No entanto, o desenvolvimento industrial e o surgimento de materiais combustíveis como plásticos, produtos químicos e derivados do petróleo, tornou necessário o emprego de aditivos na água que melhorassem suas propriedades.^{38,39} O desenvolvimento de novos processos de combate a incêndio surgiu com a substituição do óleo de baleia por querosene usados na iluminação; levando à necessidade de grandes reservatórios de querosene, com riscos inerentes a grandes incêndios.⁴⁰

As principais desvantagens da água como agente de extinção de incêndios são sua alta tensão superficial (78 dyn.cm⁻¹), sua baixa viscosidade (1 mm².s⁻¹) e densidade moderada (1 g.cm⁻³). A alta tensão superficial dificulta a molhabilidade da superfície em chamas e a penetração no material, sua baixa viscosidade provoca escoamento rápido e sua densidade que é maior que a maioria dos líquidos inflamáveis, faz com que ela se deposite no fundo.^{14,40,41} Uma solução para estes problemas é adicionar agentes tensoativos na água, para formação de espuma, e assim suprir suas limitações. A água não participa de todos os tipos de extinção de incêndios. O tipo de agente extintor depende da classe do material combustível. Os agentes e equipamentos utilizados para esta finalidade, foram classificados pela NFPA (National Fire Protection Association) em quatro categorias (Tabela 1).^{38,39}

Tabela 1. Categorias de materiais combustíveis e método de extinção.^{38,39}

Categoria	Materiais	Método de extinção
classe A	madeira, tecido, papel, borracha, plástico e carvão	resfriamento
classe B	líquidos inflamáveis, gases e graxas	abafamento
classe C	materiais elétricos	extinção com agente não condutor (como nitrogênio)
classe D	metais como magnésio, titânio, zircônio, sódio e potássio	cloreto de sódio, areia seca e grafite em pó

Para extinguir o fogo, um ou mais de um, dos métodos básicos são usados:²

1. Resfriamento do combustível abaixo da temperatura de auto-ignição do vapor.
2. Produção de uma barreira física entre o combustível e o ar.
3. Remoção ou diminuição substancial do oxigênio contido no ar.
4. Diluição do combustível (líquido) em um agente inerte.

As espumas extintoras de fogo sofreram várias mudanças nos últimos 50 anos. Atualmente, existem muitos diferentes tipos, algumas com propriedades especiais para propósitos específicos.⁴¹

As espumas apresentam baixa densidade, espalham-se sobre o material em combustão, abafando e isolando-o do contato com o oxigênio atmosférico.

Existem três classificações de espumas de combate a incêndio:³²

- I. Espumas químicas: o tipo mais antigo, uma reação química produz um gás que irá formar a espuma junto com uma solução espumante.
- II. Espumas mecânicas: o tipo moderno (desde 1930), uma ação mecânica mistura o ar na solução aquosa formadora de espuma.
- III.a. Espumas de alta expansão: espumas de grande massa de ar (elevado fator de expansão), são geralmente utilizadas para preencher cavidades.

III.b. Espumas de espalhamento em superfície: usadas para extinguir por resfriamento e abafar o vapor.

Existem vários agentes espumantes que formam a base das espumas:

- a. agentes tipo proteína;
- b. agentes formadores de espumas sintéticas;
- c. agentes formadores de filmes na superfície;
- d. agentes espumantes químicos.

No início do século, as espumas químicas foram amplamente utilizadas.³² A reação entre o sulfato de alumínio e o bicarbonato de sódio em solução aquosa libera dióxido de carbono, este formará espuma junto com proteínas hidrolisadas. Tais espumas são viscosas, espessas e resistentes ao calor; todavia, espalham-se lentamente, têm baixo poder de extinção e provocam corrosão. Esse tipo de espuma é pouquíssimo utilizado atualmente, pois as espumas mecânicas além de serem mais econômicas, são de aplicabilidade mais fácil.

As primeiras espumas mecânicas foram geradas a partir de extratos protéicos para extinção em derivados de petróleo e surgiram por volta de 1937, na Alemanha e Inglaterra.¹⁴ Os concentrados protéicos são formulados com derivados de digestão química e hidrólise de proteínas naturais; também contém alginatos e pectinas, que estabilizam a espuma e inibem a corrosão e o crescimento bacteriano, sais metálicos e solventes orgânicos, que melhoram a uniformidade da espuma.¹⁴

As espumas mecânicas são produzidas em duas etapas, o proporcionamento e a formação. No proporcionamento, o extrato é introduzido no fluxo de água com dosagem controlada. A espuma é formada na etapa final, quando o ar é introduzido no esguicho lançador. Os equipamentos hidráulicos utilizados na produção da espuma variam de acordo com as condições de combate.⁴²⁻⁴⁴

A espuma mais eficiente para extinção de incêndio em líquidos inflamáveis, à base de surfatantes fluorados, foi desenvolvida em 1962.¹⁴ Esse concentrado tem o propósito de formar espuma, quando pré-misturado com água doce, do mar ou salobra; usado conforme recomendado, é excelente para prevenir incêndios em

solventes de hidrocarbonetos.⁴⁵ Tal concentrado é conhecido como AFFF (*aqueous film-forming foam*), que forma um filme aquoso sobre a superfície em chamas. O AFFF contém, como principais componentes, surfatantes fluorados e hidrocarbonados.⁴⁶

O mecanismo de extinção da espuma gerada a partir de concentrados de AFFF consiste em isolar o combustível líquido em chamas do oxigênio do ar evitando, assim, a liberação de vapores inflamáveis.² A espuma flui rapidamente sobre a superfície em chamas, a partir dela é gerado um filme aquoso, que sela a emissão de vapores e evita a reignição; essa drenagem da espuma resfria o combustível e as paredes do tanque de armazenamento (Figura 7a). Por serem menos viscosas essas espumas apresentam maior fluidez, alta velocidade de extinção e necessitam de menor quantidade de água.

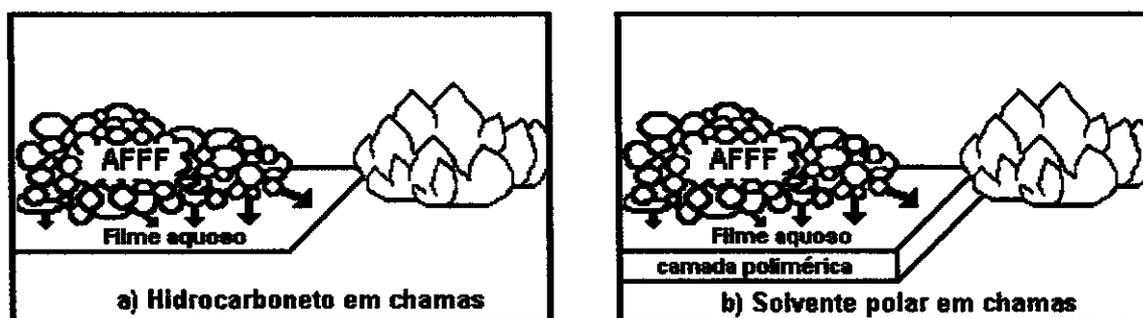


Figura 7. Esquema do método de ação da espuma AFFF em superfície de (a) hidrocarboneto e de (b) solvente polar.

A partir da adição de um polissacarídeo aos concentrados AFFF, formulou-se líquidos geradores de espumas resistentes a solventes polares, como por exemplo, o álcool. Esse polissacarídeo produz uma membrana polimérica que evita o ataque do solvente à espuma e permite uma rápida progressão desta sobre a superfície do combustível, extinguindo o fogo por isolamento, Figura 7b. Espumas aplicadas em incêndio envolvendo solventes polares, embora sejam mais estáveis, possuem fluidez menor, o que dificulta seu espalhamento.⁴⁷ As espumas são geradas a partir de soluções aquosas (1 a 6 % do concentrado vendido comercialmente).^{45,47,48}

Essa classe de espuma, AFFF, como o próprio nome implica, tem capacidade de se espalhar e formar um filme aquoso de 10-30 μm de espessura em líquidos orgânicos de baixa tensão superficial, como hidrocarbonetos e óleos.^{48,49}

O espalhamento espontâneo da espuma AFFF é devido à alta atividade superficial (baixa tensão superficial) dos surfatantes fluorados na interface solução/ar (15-20 dyn.cm^{-1}).⁴⁹ Esta baixa tensão superficial junto com a baixa tensão interfacial (1-5 dyn.cm^{-1}) da interface solução/substrato, confere à solução de AFFF um coeficiente de espalhamento, $S_{a/o}$, espontâneo (positivo).^{50,51} O coeficiente de espalhamento é dado pela equação de Harkins:^{48,49}

$$S_{a/o} = \gamma_o - (\gamma_a + \gamma_{a/o})$$

onde, γ_o e γ_a são as tensões superficiais de equilíbrio do hidrocarboneto e da solução, respectivamente e $\gamma_{a/o}$ é a tensão da interface solução/hidrocarboneto.

Soluções aquosas contendo surfatantes de longas cadeias fluorcarbônicas e hidrocarbônica, têm propriedades superiores, pois o surfatante fluorado, que tem tensão superficial menor, preferencialmente adsorve na interface ar/água e o hidrocarbonado na óleo/água.⁵¹

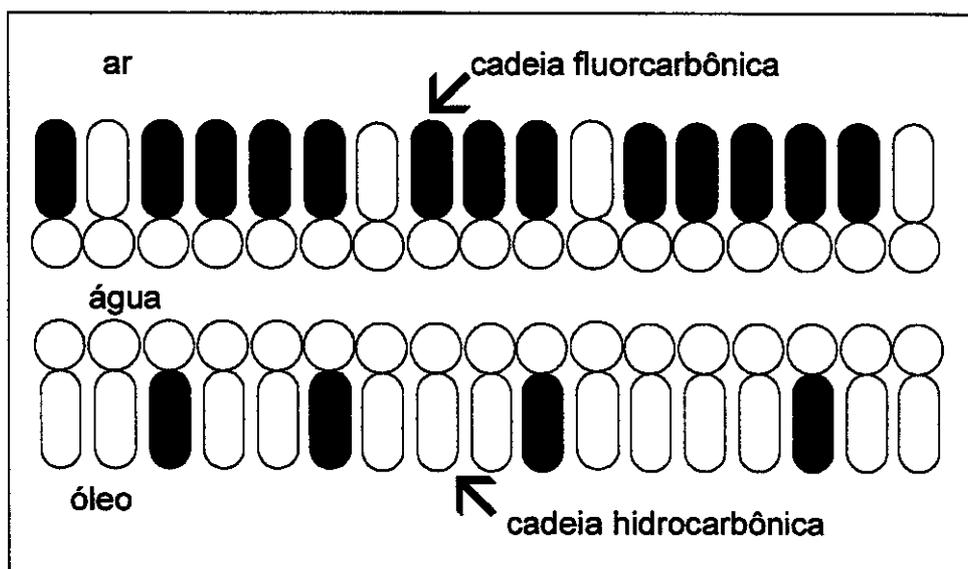


Figura 8. Monocamadas de diferentes composições nas interfaces ar- água e óleo- água.⁵²

As cadeias fluorcarbônicas também são hidrofóbicas e têm um caráter rígido, o que favorece a formação de monocamadas devido à baixa energia superficial.⁵²

Para garantir a eficiência dos extratos formadores de espumas são realizados testes segundo as recomendações da NFPA-118.⁵³ Os principais testes de qualidade do extrato formador de espuma são: teste de drenagem de 25 %, teste de expansão, teste de fogo e teste de resistência a reiginação. A seguir está especificado como são realizados estes testes.⁵⁴

a) Teste de expansão e drenagem 25 %

O teste de drenagem 25 % é o tempo necessário para que a solução drene 25 % da amostra de espuma, este valor reflete a estabilidade da espuma. O teste de expansão indica a capacidade dos extratos em incorporar ar e assim manter a estabilidade das bolhas de espuma.

A expansão de uma espuma (fator de expansão, k , conforme definido no Capítulo I) é definida em três níveis, seguindo o NFPA11-5:^{44,54}

1. baixa expansão: até 30 vezes

2. média expansão: de 20 a 200 vezes

3. alta expansão: de 200 a 1000 vezes

O método recomendado pela NFPA- 11 e 11B para testes de expansão e de drenagem 25 % para extratos formadores de espuma AFFF é realizado fixando um esguicho numa distância de tal modo que ao atingir o anteparo, a espuma escorra por uma calha e preencha uma proveta, que recolhe a espuma. Ao preencher totalmente a proveta, cronometra-se o tempo necessário para a formação de 50 mL de líquido drenado.

b) Teste de fogo e resistência à reignição⁵⁴

O método utilizado neste teste tem como objetivo controlar a qualidade do extrato formador de espuma segundo a UL 162.⁴⁴ O combustível é colocado em um reservatório cilíndrico, e posteriormente é colocado fogo. O líquido fica queimando durante 60 segundos, iniciando então a aplicação da espuma. O tempo de extinção total é cronometrado.

A resistência a reignição do lençol de espuma e do filme aquoso é testada passando-se uma tocha acesa sobre a espuma após 15 minutos da aplicação da espuma. Pequenos *flashes* são permitidos, porém devem cessar rapidamente.⁵⁴ Um segundo teste é realizado colocando um cone com alça no centro do recipiente, a espuma interna é retirada e coloca-se fogo dentro deixando queimar livremente durante 5 minutos; após este tempo, o recipiente é retirado e a espuma é aprovada se a área de fogo não ultrapassar 0,6 m².

Como essa espuma apaga o fogo por abafamento, sua eficiência está relacionada com o tempo que esta leva para recobrir a superfície da área em chamas. Para garantir essa eficiência são realizados testes, que consistem em colocar fogo em um líquido inflamável e determinar o tempo que a espuma leva para extinguir o fogo.

III. Aspectos Gerais do Projeto

Neste Capítulo serão tratados os aspectos gerais envolvidos com o projeto: o desenvolvimento do equipamento de geração de espuma; obtenção de imagens digitais e tratamento de dados. Serão também abordadas neste Capítulo as questões que envolvem a natureza química do AFFF e os estudos da determinação de propriedades como fator de expansão e drenagem da espuma gerada no equipamento, úteis nas análises dos estudos específicos que foram realizados.

III.1. Desenvolvimento do sistema gerador de espuma

Grande parte do tempo foi dedicada ao desenvolvimento do sistema gerador de espuma.

O primeiro sistema testado, A, consistia de um conjunto de vidro formado por um balão de 500 mL de duas bocas, com juntas esmerilhadas 24/40, contendo a solução. A uma das bocas foi conectado, com auxílio de uma rolha, um borbulhador de nitrogênio em forma de cachimbo com uma placa porosa na extremidade dentro da solução. À outra boca foi conectada uma coluna em forma de "U" invertido (onde os comprimentos de cada uma das três partes do "U", possuíam, respectivamente 30,0 cm; 40,0 cm e 15,0 cm e 0,5 cm de diâmetro). O conjunto era termostatizado por uma camisa de vidro, por onde saía a espuma. O sistema A apresentou problemas de vazamento nas juntas e falta de homogeneidade das células da espuma. Foi atribuído a isso o formato da coluna pois o estrangulamento dela destruía e deformava a espuma.

A fim de solucionar esse problema, as juntas esmerilhadas foram substituídas por juntas planas. O problema de vazamento foi solucionado. No

entanto, a espuma gerada não era homogênea e havia pulsos e grandes lacunas contendo gás na sua formação.

Foi desenvolvido um sistema B que se diferenciava do A pela coluna por onde a espuma saía. Tal coluna possuía a forma de meia circunferência de 30,0 cm de diâmetro e 2,0 cm de diâmetro interno do tubo. Porém, os problemas na reprodutibilidade e homogeneidade da espuma continuaram.

A baixa homogeneidade da coluna de espuma foi atribuída à grande diferença de área entre a placa porosa e a do balão contendo a solução de AFFF. O problema foi solucionado com o desenvolvimento do sistema C.

Um terceiro sistema (C) foi construído, sendo formado por uma coluna de vidro de 50,0 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro envolta por uma camisa para circulação de água na temperatura desejada. Na extremidade inferior foi soldada uma placa porosa (também de 4,0 cm de diâmetro) e então a coluna foi afunilada. Nesta extremidade foi conectada uma mangueira de silicone contendo uma torneira pela qual o nitrogênio foi introduzido, controlado por um fluxômetro (MLW, LD 100). No topo desta coluna foi soldado um tubo horizontal (6,0 cm de comprimento e 2,0 de diâmetro) pelo qual a espuma saía. A temperatura do nitrogênio e da solução foi controlada por um banho termostático, Microquímica (MQBTC99-20). Um esquema do arranjo experimental encontra-se na Figura 9.

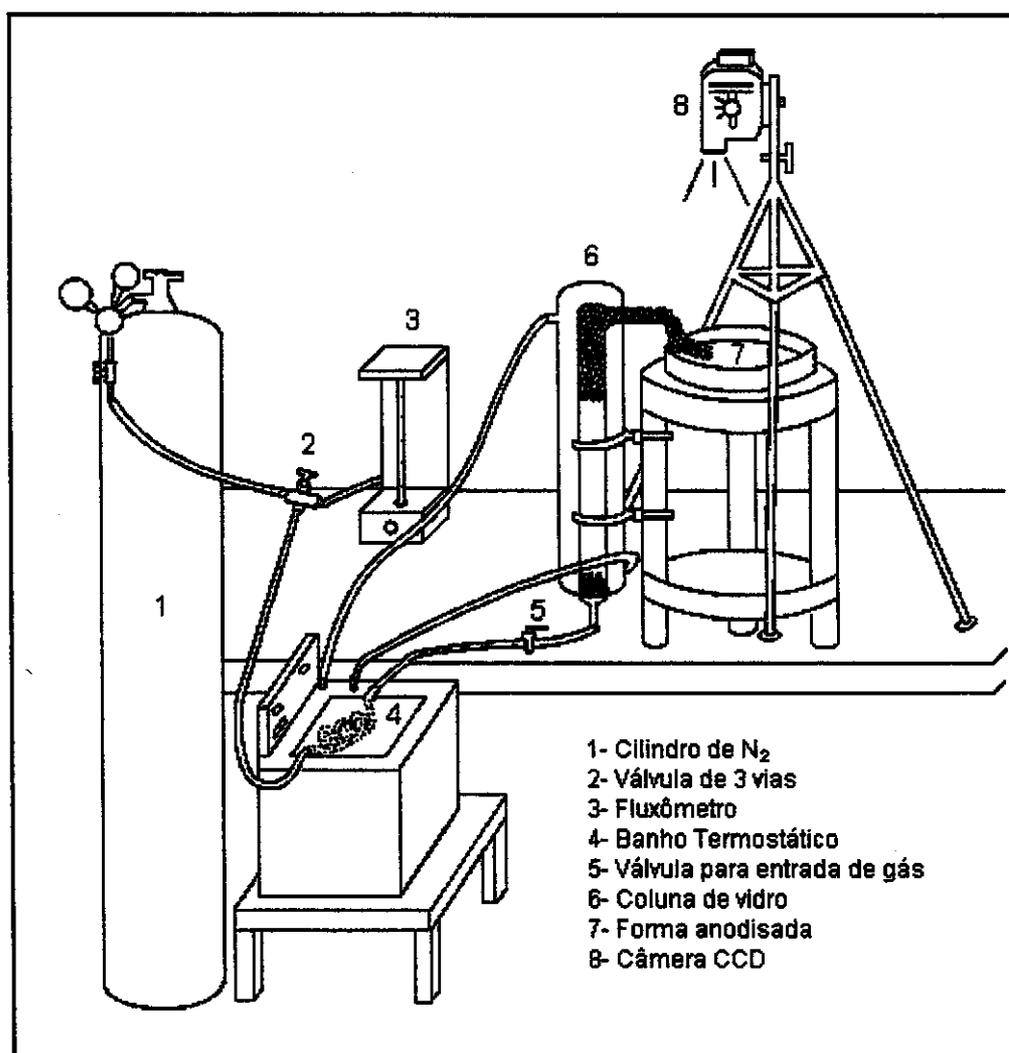


Figura 9. Representação esquemática do sistema C.

III.2. Produção da espuma

A espuma foi produzida ao se passar nitrogênio com vazão de 40 L.h⁻¹ em 500 mL de solução aquosa de extrato gerador, após a termostatização. A espuma gerada subia através da coluna de vidro e caía sobre uma fôrma de alumínio anodizada (30 cm de diâmetro) contendo 1000 mL do líquido inflamável. Foi utilizada uma fôrma anodizada com corante preto para melhorar o contraste com a

espuma. Tomou-se o cuidado de remover a espuma produzida inicialmente, de forma a permitir o recobrimento do líquido com uma espuma mais homogênea.

No sistema gerador de espuma utilizou-se uma placa porosa para a formação de células de espuma compactas e espessas, pois se sabe que na formação da bolha o seu tamanho é influenciado pelo tamanho do poro por onde o gás passa.⁵ Procurou-se desta forma produzir células de espuma similares aquelas utilizadas em combate a incêndios.

A altura da coluna do reservatório de solução de AFFF foi projetada para que coubesse o volume de solução suficiente para recobrir com espuma a área da fôrma e permitir os ajustes iniciais necessários em cada experimento.

A fôrma contendo o líquido inflamável foi colocada o mais próxima possível da saída de espuma, para se assemelhar ao máximo a situação real onde o bombeamento da espuma é feito através das bordas dos reservatórios de combustível (câmaras de espuma).⁵⁴ Nesta configuração foi, também, possível evitar que a massa de espuma tivesse muita energia potencial, permitindo que o fluxo fosse o principal impulsionador da espuma e, mecanicamente, o responsável pelo espalhamento da espuma na superfície do líquido inflamável.

Nos estudos do efeito da temperatura, utilizou-se uma placa de aquecimento com agitação magnética para aquecer o líquido inflamável até a temperatura desejada. A partir de então a barra magnética foi removida e imediatamente se iniciava o bombeamento da espuma. Procurou-se desta forma, manter todos os fluídos na mesma temperatura.

III.3. Obtenção das imagens digitais e tratamento de dados

Para os estudos com o n-hexano, gasolina e óleo diesel o processo foi filmado por uma câmera JVC, GR-AX710U. Para os estudos com etanol utilizou-se uma câmera JVC, GR-AX837. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas. Estas câmeras portáteis (tipo *handcam*) que permitiram aumentar a versatilidade

(necessária) durante a realização dos experimentos. As gravações foram realizadas na velocidade de 1/250s com uma gravação de 30 quadros por segundo. Com o auxílio de um vídeo cassete Panasonic (AG-1980) conectado a uma televisão Panasonic (TC-14C6), foi possível "congelar" as imagens filmadas nos intervalos de tempo desejados.

O vídeo cassete foi interfaceado a um microcomputador, e através deste foi possível digitalizar as imagens congeladas utilizando uma placa de digitalização (Media Cybernetics). Depois de digitalizada a imagem, foi possível medir a área (usando um programa de tratamento de imagens, Image-Pro 3.0) recoberta pela espuma em cada instante, sobre o líquido inflamável. Utilizou-se o próprio marcador de tempo do vídeo cassete para estabelecer a contagem temporal e a área da forma anodizada como parâmetro de referência dimensional do programa. O próprio programa define a área referente à espuma por contraste.

III.4. Natureza química do LGE e FC-600F

O FC-600F é constituído de um líquido gerador de espuma (LGE), um formador de filme polimérico e um polissacarídeo (goma xantana). É de domínio público que o FC-600F possui a seguinte formulação básica:

água,
dietileno glicol butil éter,
sulfato de alquila,
derivado de fluoralquilamida,
acetato inorgânico,
espessante (goma xantana),
sulfonato de perfluoralquila e
trietalonamina⁵⁵.

O sulfonato de perfluoralquila e o sulfato de alquila formam os principais constituintes do LGE. A goma xantana e o formador de filme polimérico (provavelmente o derivado de fluoralquilamida) são os formadores do filme polimérico, que atuam no combate a incêndios em reservatórios de líquidos polares, conforme descrito no Capítulo II. A goma xantana torna o produto comercial com uma viscosidade característica.

III.5. Fator de expansão e velocidade de drenagem

O fator de expansão de espumas geradas a partir de soluções 0,12, 0,23, 0,35, 0,55, 1,18, 2,59 g.L⁻¹ de LGE e 3 e 6 % de FC-600F foi determinado da seguinte maneira: utilizando vazão de nitrogênio de 40 L.h⁻¹, a espuma foi gerada e, inicialmente descartou-se fração produzida. A espuma foi então recolhida em uma proveta de 250 mL, após o preenchimento desta encheu-se mais uma proveta de 250 mL. Todo processo de preenchimento da proveta foi filmado (câmera JVC, GR-AX837, posicionada de frente para a proveta). Utilizando o mesmo equipamento de tratamento de imagem, descrito anteriormente, foi determinado o volume de líquido drenado em função do tempo. O fator de expansão foi determinado pela relação entre o volume de espuma (250 mL) e o volume final de líquido drenado. Foi desprezado o volume de líquido presente nas células de espuma presentes no interior da proveta, a partir do momento em que a velocidade de drenagem passou a ser muito lenta.

III.5.1. Fator de expansão

Espumas são caracterizadas pelo seu fator de expansão, k , que já foi definido no Capítulo I como sendo:^{22,23}

$$k = \frac{\text{volume de espuma}}{\text{volume de líquido gerador drenado}}$$

Assim como outras características das espumas, o fator de expansão é dependente do modo pelo qual a espuma é gerada.²³ Em praticamente todos os ensaios realizados, a espuma coletada na primeira proveta, A, apresentou um fator de expansão menor que a coletada na segunda proveta, B; os fatores de expansão obtidos experimentalmente estão na Tabela 2.

Tabela 2. Fatores de expansão experimentais.

Agente espumante LGE/ g.L ⁻¹	Fator de expansão	
	Espuma A	Espuma B
0,12	7	8
0,23	8	8
0,35	7	9
0,55	7	8
1,18	7	7
2,59	5	6
Média	6 ± 1	8 ± 1
FC-600F/ %	Fator de expansão	
	Espuma A	Espuma B
3	5	6
6	5	5
Média	5	6 ± 1

Observa-se pela Tabela 2 que não há uma variação significativa do fator de expansão em relação à concentração de LGE. No entanto, aparentemente, os resultados sugerem que o fator de expansão para o FC-600F (e também para a maior concentração de LGE estudada), nas mesmas condições de geração da espuma, é ligeiramente inferior. Fundamentalmente, o fator de expansão depende do fluxo e das características do borbulhador. Um fator de expansão menor indica

que maior quantidade de líquido está presente nos canais entre as células de espuma. Isto pode estar associado com o fato de que as soluções mais concentradas de LGE e o FC-600F (contém substâncias poliméricas) possuem maior viscosidade, que reduzem o fluxo gasoso e conseqüentemente a proporção de gás nas células de espuma. Outro ponto importante é o aumento do fator de expansão na segunda coleta de espuma (B), isso mostra que durante o processo de geração de espuma ocorre uma mudança no fator de expansão, porém este aumento também não é significativo considerando o desvio padrão das medidas. A diferença apresentada pode ser explicada pelo fato de que a espuma coletada na segunda proveta, ao sair no topo da coluna, percorreu um trecho mais longo, pois a quantidade de líquido que permanece dentro do reservatório (coluna), após a coleta da primeira proveta (A) é menor. Desta forma, com a redução do nível do líquido no interior da coluna, a espuma produzida, irá percorrer um trecho mais longo, até sair no topo da coluna. Portanto, ao longo deste trecho adicional a espuma sofre drenagem e assim a espuma que enche a proveta terá, necessariamente um fator de expansão maior.

As espumas que estudamos são classificadas como de baixa expansão ($k < 30$).

III.5.2. Estudo da velocidade de drenagem das espumas geradas a partir de LGE e FC-600F

Com as filmagens realizadas para cálculo de fator de expansão, foi possível também acompanhar a velocidade de drenagem das espumas coletadas em A e B (Figuras 10 e 11). O tempo zero foi estabelecido como sendo aquele após o completo preenchimento da proveta. Há que se considerar, que neste instante, uma pequena fração do líquido já tinha drenado. Os gráficos das velocidades de drenagens de cada estudo em separado encontram-se no Apêndice 1.

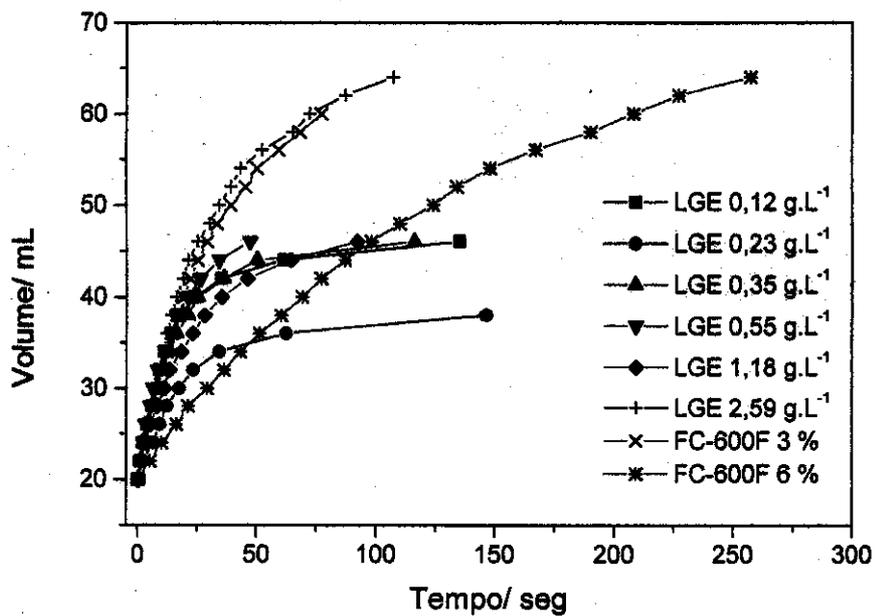


Figura 10. Velocidade de drenagem da espuma A.

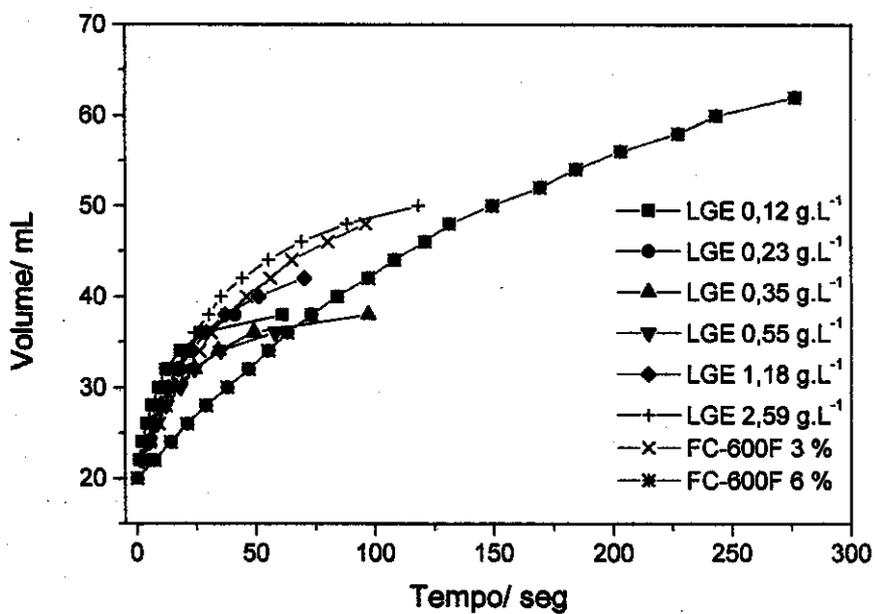


Figura 11. Velocidade de drenagem da espuma B.

Pelas Figuras 10 e 11 vê-se que, em ambos os casos, a espuma gerada a partir de FC-600F 6 % é a que drena mais lentamente, ela drena mais lentamente que as geradas a partir de LGE pois possui em sua formulação o formador de filme polimérico e a goma xantana que aumentam a viscosidade do líquido presente nos canais de Plateau, fazendo com que a drenagem seja mais lenta.

Os resultados dos estudos de drenagem mostram que as espumas estudadas drenam muito rapidamente. Na maioria dos casos mais da metade do líquido contido na coluna de espuma da proveta, drenou em menos de 20 s. Esta característica é desejável para as espumas usadas em combate a incêndios, conforme já comentado no Capítulo II.

III.6. Estudo da estrutura das bolhas das espumas de LGE e FC-600F

Para fazer um estudo da estrutura das bolhas das espumas de LGE 1 g.L⁻¹ e FC-600F 6 % foi realizado o seguinte procedimento: uma pequena quantidade de espuma foi gerada sobre uma superfície escura (após ter sido descartada as primeiras células) e esta foi filmada utilizando uma câmera ccd Sony modelo DXC-9000 interfaceada a um microcomputador e através deste foi possível digitalizar as imagens utilizando o mesmo equipamento anteriormente descrito. A espuma gerada foi filmada em *close*, as células da espuma gerada a partir da solução de LGE estão apresentadas nas Figuras 12 e 13.

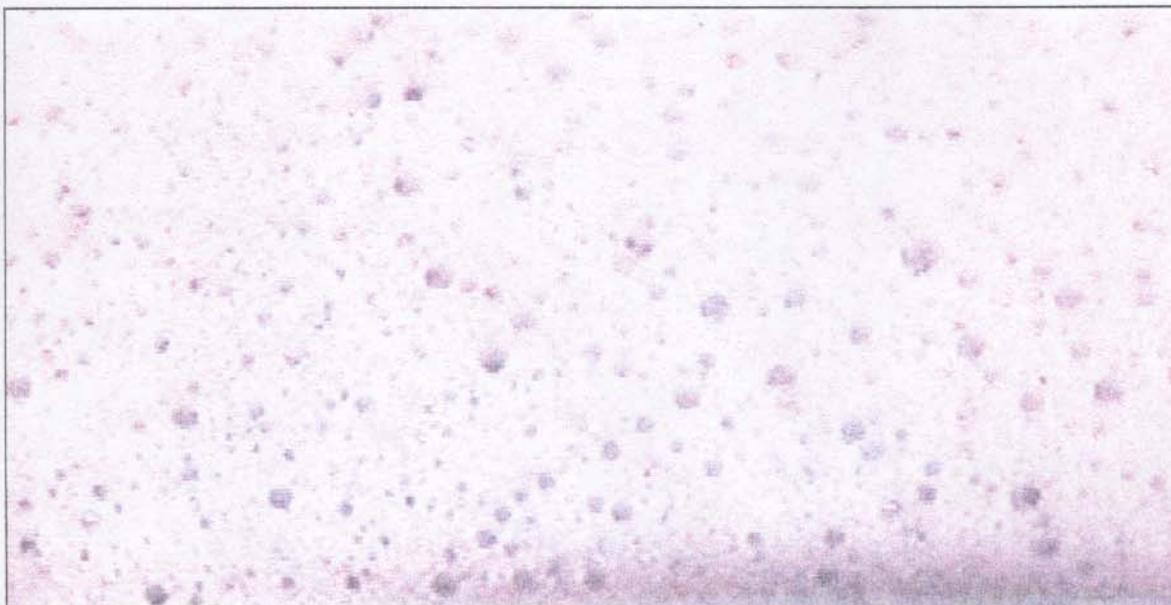


Figura 12. Espuma gerada a partir de uma solução de LGE 1 g.L⁻¹.

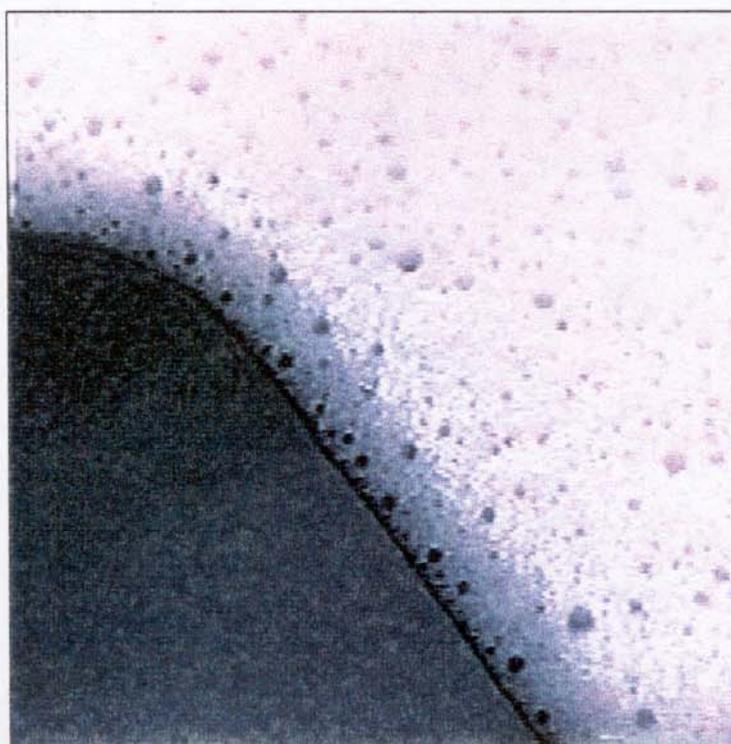


Figura 13. Espuma gerada a partir de uma solução de LGE 1 g.L⁻¹ (vista da borda).

Pelas Figuras 12 e 13 observa-se que a estrutura das células da espuma gerada a partir de solução de LGE é esférica, compactas e homogêneas.

As Figuras 14 e 15 apresentam a espuma gerada a partir de solução de FC-600F.

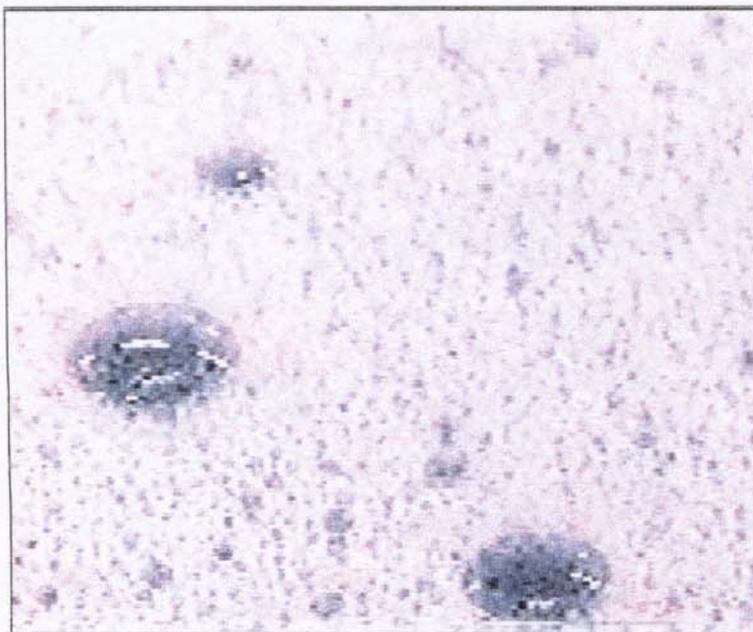


Figura 14. Espuma gerada a partir de uma solução de FC-600F 6 %.

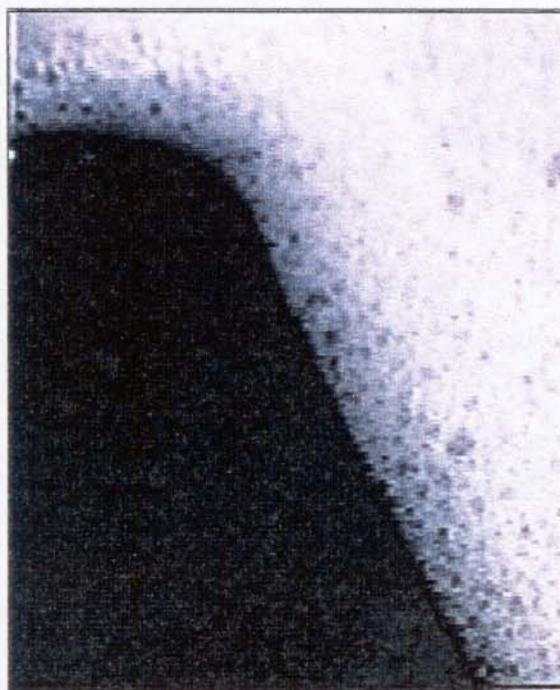


Figura 15. Espuma gerada a partir de uma solução de FC-600F 6 % (vista da borda).

Assim como a espuma gerada a partir de LGE, as células da espuma de FC-600F são esféricas e compactas, porém menos homogêneas como é possível ver pelas bolhas maiores presentes na espuma.

Em ambos os casos não foi possível verificar o diâmetro médio das células pois estas se apresentaram muito compactas.

IV. Estudos realizados em superfície de solventes apolares

IV.1. Procedimentos experimentais

Foram utilizados líquido gerador de espuma (LGE), lote 30007, e o líquido gerador de espumas comercial FC-600F ambos fornecidos pela 3M do Brasil Ltda. Foi estudado o espalhamento desta espuma sobre superfícies de n-hexano (Planta Piloto- Unicamp), gasolina, lote TQ4634, e óleo diesel, lote TQ4721, (ambos fornecido pela REPLAN).

IV.1.1. Curva de calibração

Foi construída uma curva de calibração (absorbância em $\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$ em função da concentração total de sólidos presentes no LGE) de soluções aquosas feitas a partir de LGE liofilizado. Os espectros de absorção foram obtidos no espectrofotômetro UV visível Hewlett Packard (8453) e a liofilização realizada no liofilizador Edwards (durante 48 horas).

IV.1.2. Estudo sobre a reprodutibilidade das medidas de recobrimento

Para avaliar a reprodutibilidade do método (geração da espuma, recobrimento da superfície, filmagem e tratamento das imagens) foram realizados oito ensaios, envolvendo a velocidade de cobertura de n-hexano por espumas geradas a partir de soluções 1 g.L^{-1} de LGE liofilizado. A temperatura do sistema foi mantida em $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

IV.1.3. Estudo sobre a influência da concentração de LGE na velocidade de recobrimento de n-hexano

Todos os ensaios foram realizados com espumas geradas a partir de soluções de LGE liofilizado. Utilizaram-se as seguintes concentrações: 0,12, 0,23, 0,35, 0,55, 0,56, 1,18, 2,47, 2,59 e 4,23 g.L⁻¹. As temperaturas médias do banho e do n-hexano foram de 23 °C.

IV.1.4. Estudo da influência da temperatura sobre o recobrimento

Utilizando-se o LGE, 1 g.L⁻¹, liofilizado fez-se o estudo do tempo de recobrimento da espuma gerada a partir deste sobre superfície de n-hexano nas seguintes temperaturas: 35, 50 e 60 °C.

IV.1.5. Estudo com líquido gerador de espuma comercial

Foram utilizadas soluções de FC-600F (este produto é utilizado em incêndios em solventes polares, pois contém o gerador de filme polimérico) 3 e 6% para gerar espumas sobre superfície de n-hexano.

IV.1.6. Estudos em superfície de gasolina e óleo diesel

Utilizaram-se soluções 1 g.L⁻¹ feitas a partir do LGE liofilizado para gerar a espuma que foi aplicada sobre superfícies de gasolina (lote TQ4634) e óleo diesel (lote TQ4721), ambos fornecidos pela REPLAN (a temperaturas médias do banho e do líquido inflamável foi mantida em torno de 23°C).

IV.2. Resultados e discussão

IV.2.1. Curva de calibração

Com o objetivo de padronizar os procedimentos envolvidos nos estudos com o LGE, foi construída uma curva de calibração para as quantidades manipuladas. Este procedimento é recomendável, pois o produto comercial (concentrado) é muito viscoso podendo gerar erros quantitativos nas preparações das soluções. Inicialmente foi feita a liofilização do produto comercial, a partir da qual foram preparadas soluções aquosas e construída uma curva de calibração. O LGE apresenta uma banda de absorção em aproximadamente 252 nm (Figura 16).

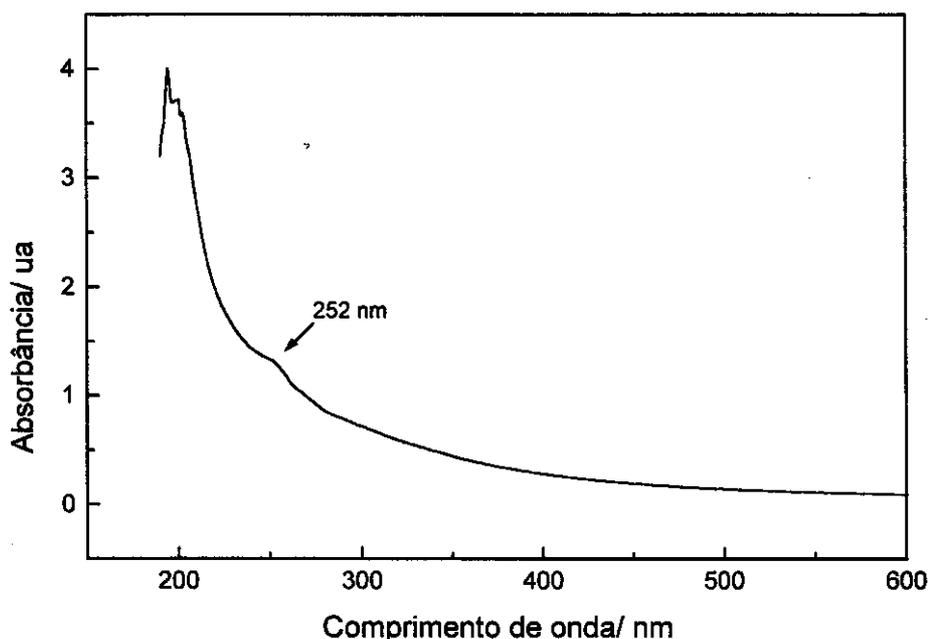


Figura 16. Espectro de absorção na região do UV de uma amostra de LGE.

A partir do LGE liofilizado, foi construída uma curva de calibração envolvendo a absorbância em função da concentração de sólidos na amostra, Figura 17.

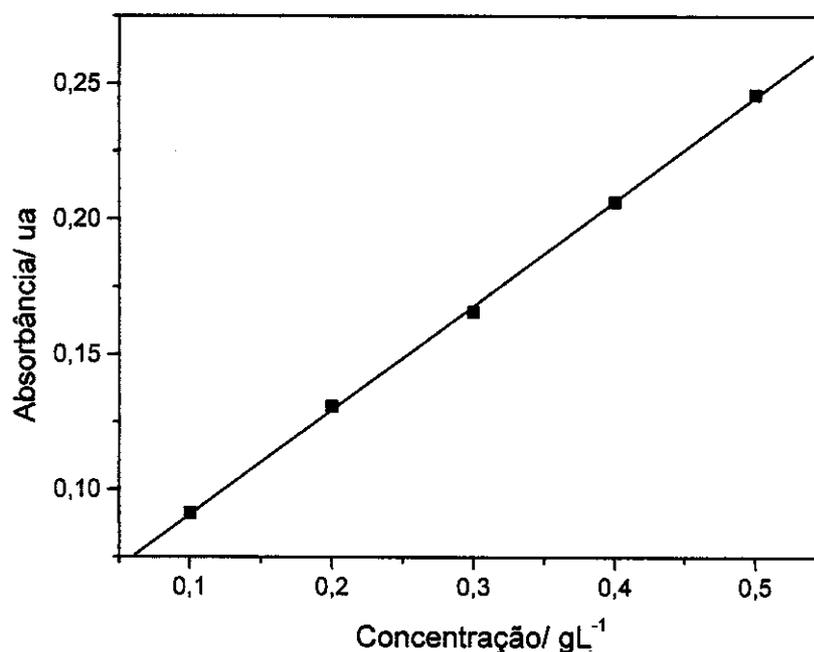


Figura 17. Curva de calibração do LGE.

Observa-se que a curva de calibração apresenta excelente linearidade. Através da curva de calibração foi possível determinar com precisão as concentrações das soluções de LGE utilizadas nos ensaios realizados.

IV.2.2. Estudo sobre a reprodutibilidade das medidas de recobrimento

A fim de se estudar a reprodutibilidade das medidas de recobrimento, foram realizados oito ensaios, mantendo-se todas condições constantes, obtendo-se, então, as curvas de área recoberta pela espuma sobre n-hexano em função do tempo. Foram usadas soluções contendo 1 g de LGE (que deve conter, fundamentalmente, sulfonato de perfluoralquila) liofilizado por litro de água. Os resultados estão apresentados na Figura 18, onde se verifica que o procedimento, como um todo, é relativamente reprodutível. A partir deste estudo, foi possível estabelecer parâmetros estatísticos, que permitiram avaliar se a mudança em qualquer variável do sistema é significativa ou se está dentro do erro experimental.

Observa-se que os desvios se tornam maiores na região entre 10 e 20 segundos; este aspecto será discutido posteriormente. O gráfico que contém todos os oito ensaios está apresentado no Apêndice 2.

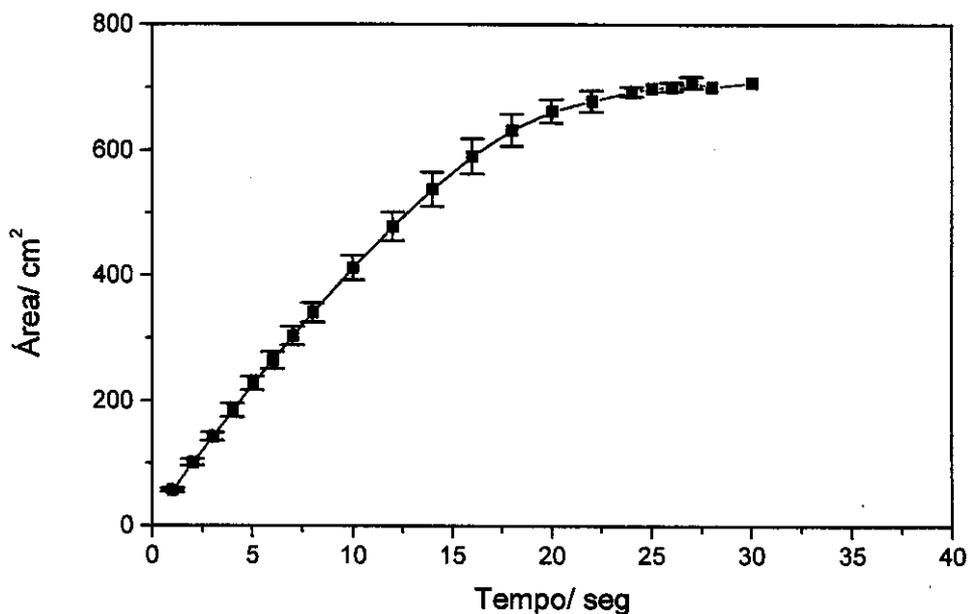


Figura 18. Médias das curvas das áreas recobertas pela espuma gerada a partir de LGE, 1 g.L^{-1} , em função do tempo, sobre superfície de n-hexano a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

O tempo de recobrimento depende principalmente do fluxo do gás utilizado para gerar a espuma. Vários ensaios foram realizados a fim de se determinar o fluxo ideal (nas condições experimentais) para a produção de uma espuma com estrutura semelhante à utilizada em um sistema real de combate á incêndio (fator de expansão próximo do usual). Em estudos realizados com fluxo muito baixo, a espuma formada apresentava células com geometria poliédrica.⁵⁻⁸ Em virtude do baixo fluxo, o líquido contido na espuma drenava através dos canais de Plateau, tornando as células mais finas e suscetíveis à quebra; além disso, a espuma apresentava heterogeneidade na estrutura das células, existindo no interior da coluna de vidro regiões de descontinuidades.

A vazão de nitrogênio de 40 L.h^{-1} foi determinado, após inúmeros ensaios, como o mais adequado para a formação de células homogêneas e com geometria esférica, que se assemelha à utilizada em combates a incêndio.

Foi escolhido o diâmetro da fôrma (30 cm) como medida para a calibração do programa utilizado para tratar as imagens e, assim, cálculos posteriores de área. Depois de calibrada, determinou-se a área da espuma para cada imagem. Este processo foi realizado por diferença de contraste entre a espuma branca e o fundo preto da fôrma anodizada, onde foi incorporado um corante preto. Em certas situações o contraste era forte e o próprio programa delimitou a área; porém, quando não foi possível conseguir esse contraste, a área foi delimitada manualmente, o que tornou o processo lento; isso aconteceu no caso de algumas espumas geradas a partir de soluções muito diluídas, onde as células muito finas não proporcionavam um bom contraste.

IV.2.3. Mecanismo proposto para o recobrimento da espuma sobre o n-hexano

Em média, o tempo total para o recobrimento da superfície do n-hexano foi de 40 segundos. A Figura 19 apresenta 9 imagens em tempos diferentes deste recobrimento para um dos ensaios (n-hexano a $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, concentração de $2,59 \text{ g.L}^{-1}$ de LGE). Após as filmagens, foram digitalizadas 20 imagens, em média, para cada ensaio.

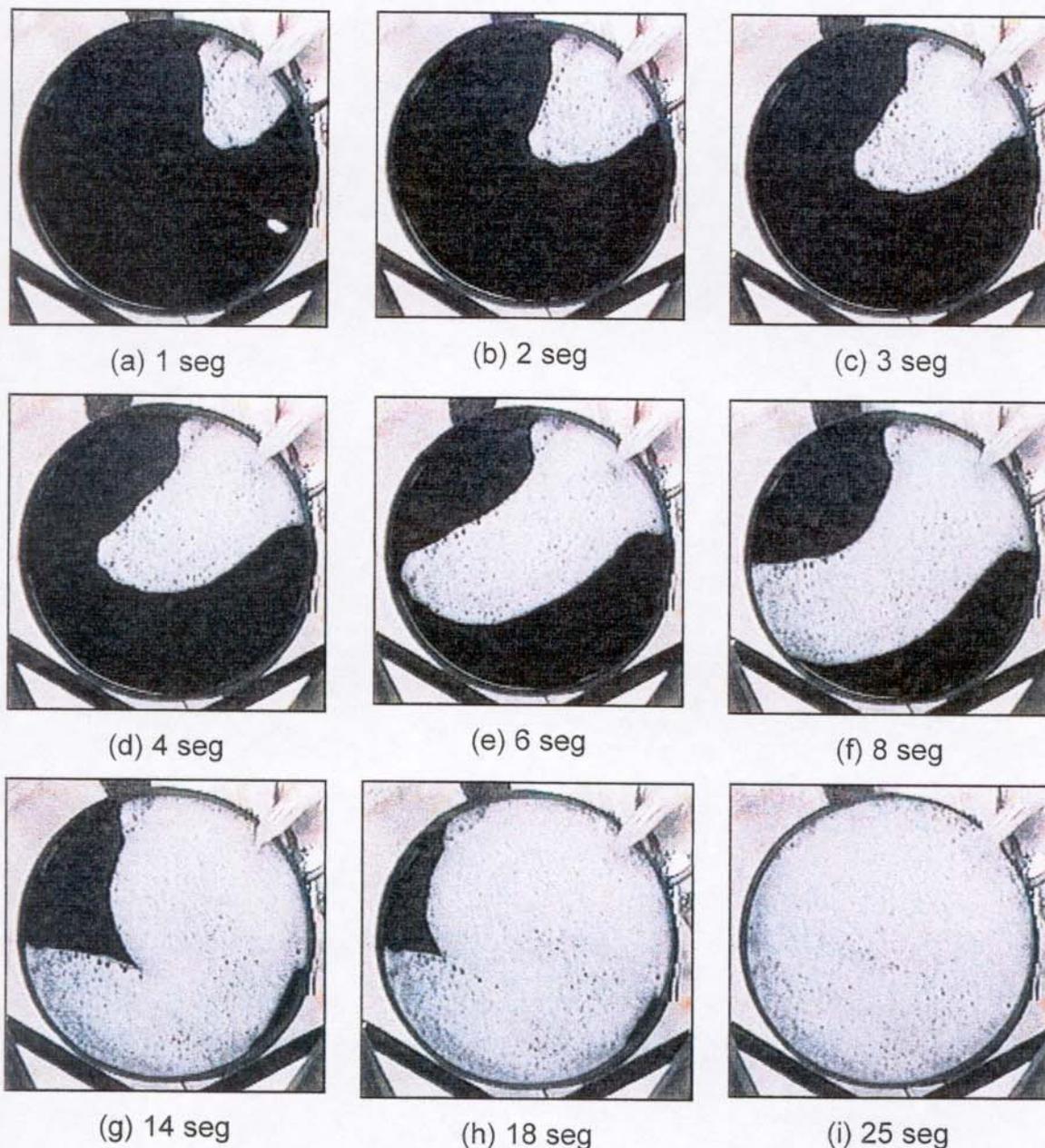


Figura 19. Evolução da espuma, gerada a partir de uma solução $2,47 \text{ g.L}^{-1}$ de LGE, sobre a superfície de n-hexano a 24°C .

Na Figura 19 observa-se que, ao cair, a espuma vai se espalhando inicialmente como uma frente, em direção reta e ao atingir a borda da forma ela começa a se espalhar lateralmente.

A Figura 20b mostra, esquematicamente, esse mecanismo de espalhamento e, a Figura 20a uma relação com um gráfico (genérico) da

velocidade de recobrimento. É possível distinguir três estágios durante o recobrimento da superfície: A (0 a 10 segundos); praticamente linear, B (10 a 20 segundos) e C (20 segundos até o recobrimento total). Nos estágios A e B ambos os espalhamentos são rápidos, porém, o espalhamento em A é maior que em B. A partir de B tem-se um pequeno espalhamento lateral, mas esse só é bem nítido em C (Figura 20b).

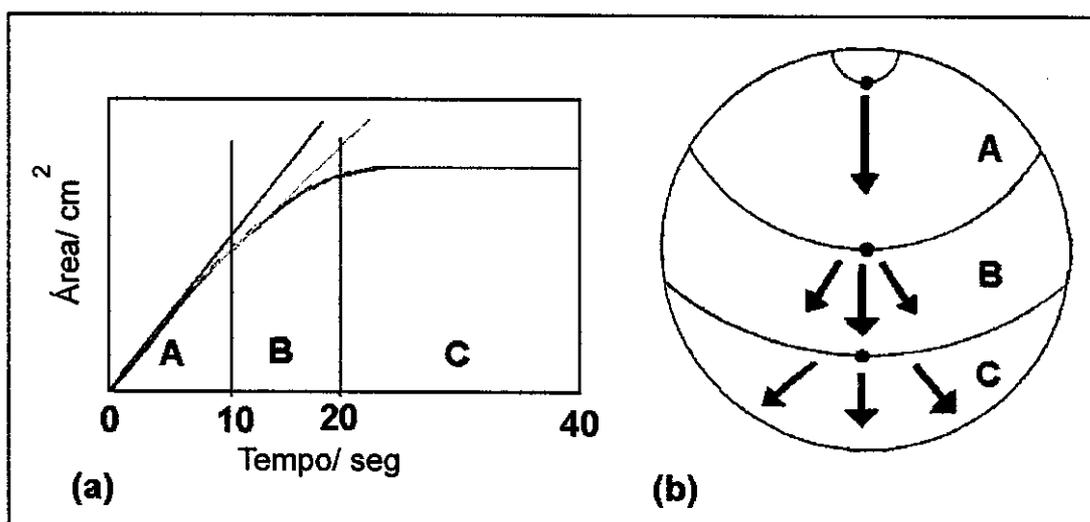


Figura 20. Mecanismo de espalhamento da espuma sobre a superfície de n-hexano. A magnitude das setas representa qualitativamente a magnitude da velocidade da frente de espuma.

A espuma que cai é impulsionada pelo fluxo que está gerando as células. Ao cair, a espuma desliza sobre as células da espuma e sobre a superfície de n-hexano; porém, o deslizamento sobre a superfície do hidrocarboneto é muito maior que sobre as outras células; na Figura 20b isso é representado pelo ponto vermelho que mostra que à frente de avanço é constituída pelas mesmas células. Com o passar do tempo, a velocidade da frente de espuma é reduzida, devido principalmente ao atrito da camada inferior da espuma com o hidrocarboneto. Na verdade, a espuma desliza sobre um fino filme de solução aquosa (não observável

nas imagens), resultante da drenagem instantânea do líquido através dos canais de Plateau.

Pela barra de erro (Figura 18), observa-se que entre 10 e 20 segundos, aproximadamente, o erro é maior, pois neste intervalo a influência do fluxo que impulsiona a espuma vai diminuindo, e essa diminuição não é gradual, variando levemente de um ensaio para outro. A partir dos 20 segundos a influência do fluxo não é tão significativa, pois a frente de avanço da espuma já está longe da fonte geradora.

IV.2.4. Estudo sobre a influência da concentração do LGE na velocidade de recobrimento de n-hexano

A fim de estudar a influência da concentração do LGE na velocidade de recobrimento de espuma sobre a superfície de n-hexano, variou-se sua concentração numa faixa entre 0,12 e 4,23 g.L⁻¹, Figura 21. Os gráficos da velocidade de recobrimento de cada ensaio encontram-se no Apêndice 3.

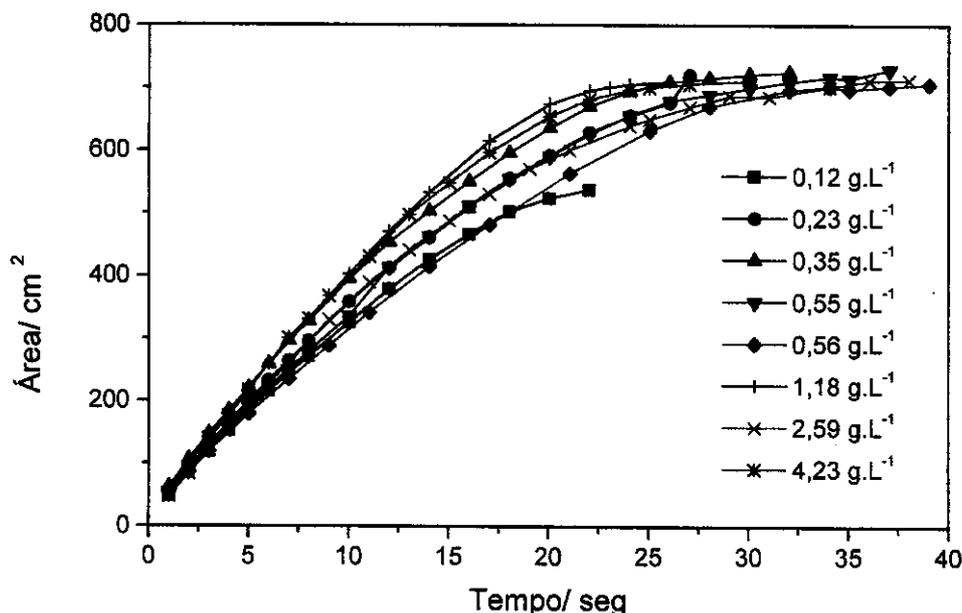


Figura 21. Velocidades de recobrimento das espuma geradas a partir de soluções de LGE, com concentrações entre 0,12 e 4,23 g.L⁻¹, sobre superfície de n-hexano.

Os estudos realizados com espuma gerada a partir de soluções de baixa concentração (0,12 a 0,35 g.L⁻¹), não recobriram a área da fôrma totalmente. Isto significa que a quantidade de líquido gerador de espuma, presente no reservatório não foi suficiente para gerar espuma para o recobrimento completo. Nestas concentrações, as células geradas são muito finas e o líquido drena rapidamente pelos canais de Plateau, provocando o rompimento acelerado das mesmas. Foram realizados estudos em concentrações menores que 0,12 g L⁻¹, no entanto, a concentração de tensoativo presente na solução não era suficiente para produzir uma espuma estável.

Os resultados apresentados na Figura 21 mostram que o formato da curva da velocidade de recobrimento é o mesmo, independente da concentração de LGE. Também é possível observar que não houve considerável variação no tempo de recobrimento da superfície de n-hexano com o aumento da concentração. Mesmo para as menores concentrações de LGE, a velocidade de destruição das células de espuma é muito inferior a velocidade de bombeamento. Assim não foi

observado um comportamento evidente da redução da velocidade de recobrimento com a redução da concentração do LGE.

Nestes estudos, a concentração de LGE foi variada em, aproximadamente, 30 vezes. Assim, pode-se concluir que, dentro do erro experimental, a eficiência de recobrimento da espumas é pouco dependente da concentração de LGE na temperatura estudada. A velocidade de recobrimento do n-hexano é, fundamentalmente, dependente apenas do bombeamento da espuma.

IV.2.5. Estudo da influência da temperatura do n-hexano sobre o recobrimento

A fim de se estudar o comportamento da espuma numa situação mais próxima à real, isto é, na superfície de um líquido aquecido devido ao incêndio no reservatório, fez-se o estudo da velocidade de recobrimento da espuma gerada a partir de LGE sobre superfície de n-hexano em quatro temperaturas (Figura 22). Os estudos foram realizados usando uma concentração de LGE de 1g.L^{-1} .

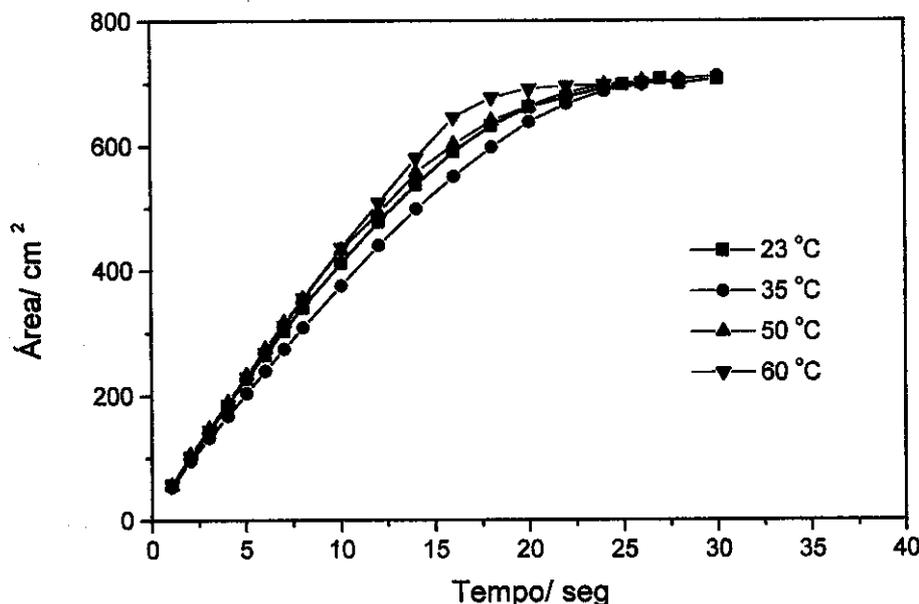


Figura 22. Velocidades de recobrimento da espuma gerada a partir de soluções de LGE sobre superfície de n-hexano em 23, 35, 50 e 60 °C.

Pela Figura 22, observa-se que não houve variação no tempo de recobrimento e no mecanismo de espalhamento sobre o n-hexano, mesmo quando este já estava em ebulição (60 °C). Devemos considerar que no caso de um incêndio em um reservatório de combustível, a temperatura do líquido próximo da superfície não ultrapassa a temperatura de ebulição do mesmo.

Os resultados mostraram que a velocidade de recobrimento da espuma é muito pouco dependente da temperatura do n-hexano. Entretanto, observou-se que a estrutura das células de espuma muda consideravelmente com o aumento da temperatura. Ao cair nas superfícies de n-hexano mais aquecidas (50 e 60 °C), as células de espumas se tornavam mais finas e rompiam formando células maiores, podendo ser observadas pelos pontos pretos na espuma (Figura 23). No entanto, esse afinamento das células não alterou o tempo de recobrimento, pois a velocidade de destruição era muito menor que a velocidade de bombeamento da espuma.

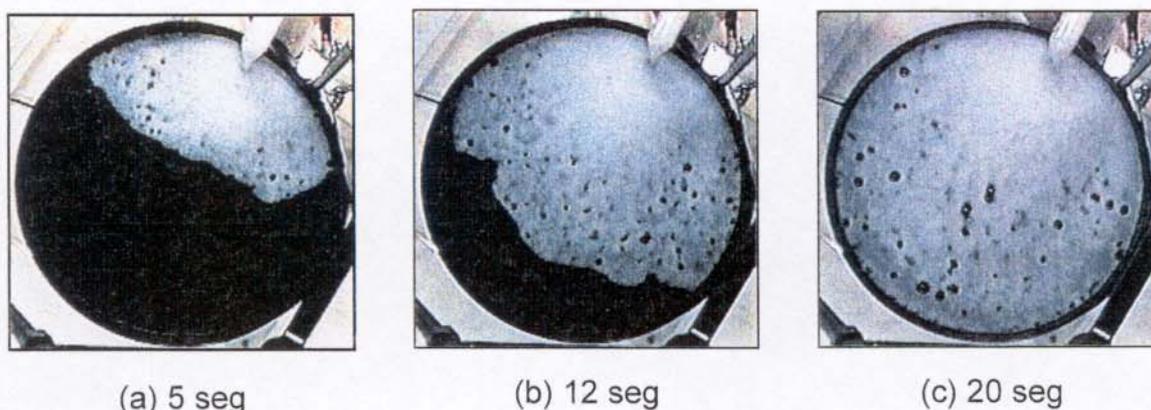


Figura 23. Recobrimento da superfície de n-hexano a 60 °C em 5, 12 e 20 segundos, respectivamente.

A pressão de vapor do n-hexano foi um dos fatores responsáveis pela destruição em pontos localizados da espuma. Com o aumento da pressão de vapor devido ao aumento da temperatura, se intensificaram os processos mecânicos, relativos ao movimento de ascensão do vapor, com conseqüente aumento da drenagem e aumento da pressão dos gases no interior das células.

Assim, mecanicamente as células menores se rompem formando células maiores, de maneira a reduzir a pressão interna. O mecanismo de preenchimento da forma também foi alterado. A frente de espuma foi preenchendo a fôrma de maneira mais radial (frente mais larga). Esta modificação pode estar relacionada com o aparecimento das células de convecção no líquido aquecido, que provocam maior agitação da superfície.

IV.2.6. Estudo com líquido gerador de espuma comercial

Estudou-se o recobrimento da superfície de n-hexano com espuma gerada a partir do concentrado comercial, FC-600F em concentrações de 3 e 6% que são as utilizadas pelos bombeiros^{45,47,48}, Figura 24.

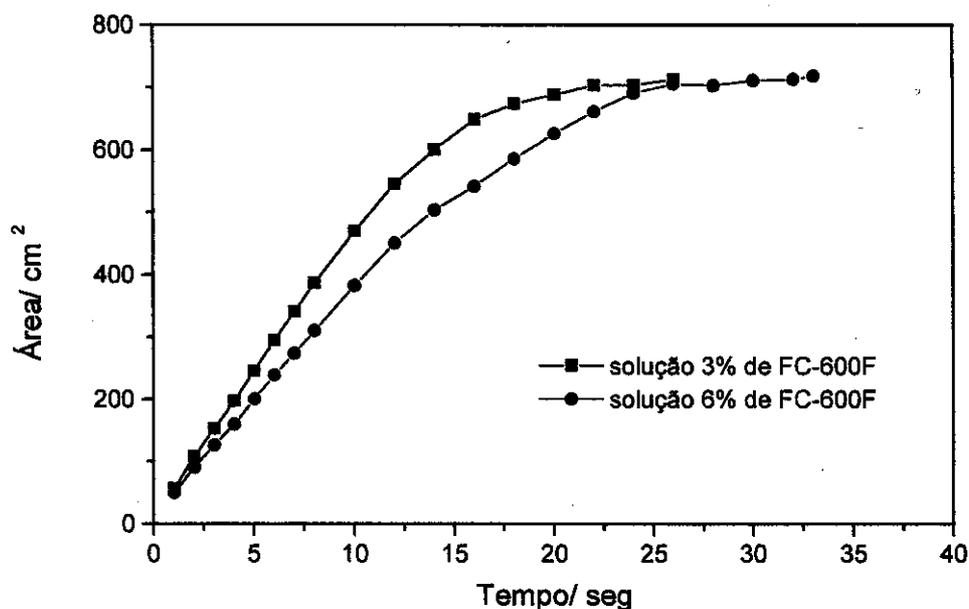


Figura 24. Áreas recobertas pelas espumas geradas a partir de FC-600F, 3 e 6 %, em função do tempo sobre a superfície de n-hexano.

As células das espumas geradas a partir do FC-600F se mostraram maiores e mais viscosas que as geradas a partir do LGE. O poder espumante (velocidade de formação de espuma em um mesmo fluxo) da espuma de FC-600F

foi menor que o do LGE devido à maior viscosidade do líquido e da espuma, causada pela presença do polissacarídeo,² conforme descrito no Capítulo III.

Pela análise da Figura 21 e 24 observa-se que a adição do polissacarídeo e do polímero sintético (entre outros componentes) no LGE não influi significativamente na velocidade e no mecanismo de recobrimento de um líquido inflamável apolar. No entanto, o FC-600F é utilizado para extinção de fogo em tais líquidos por ser mais fácil a estocagem de apenas um líquido que é bifuncional. A presença do polissacarídeo (goma xantana) e do polímero formador de filme (provavelmente derivado de fluoralquilamida) é fundamental no recobrimento de líquidos polares.

IV.2.7. Estudos em superfície de gasolina e óleo diesel

A fim de se obter um estudo envolvendo líquidos inflamáveis que são armazenados em larga escala, portanto mais sujeitos a acidentes, foi feito um estudo do poder de cobertura da espuma gerada a partir do LGE sobre superfícies de gasolina e óleo diesel, Figura 25.

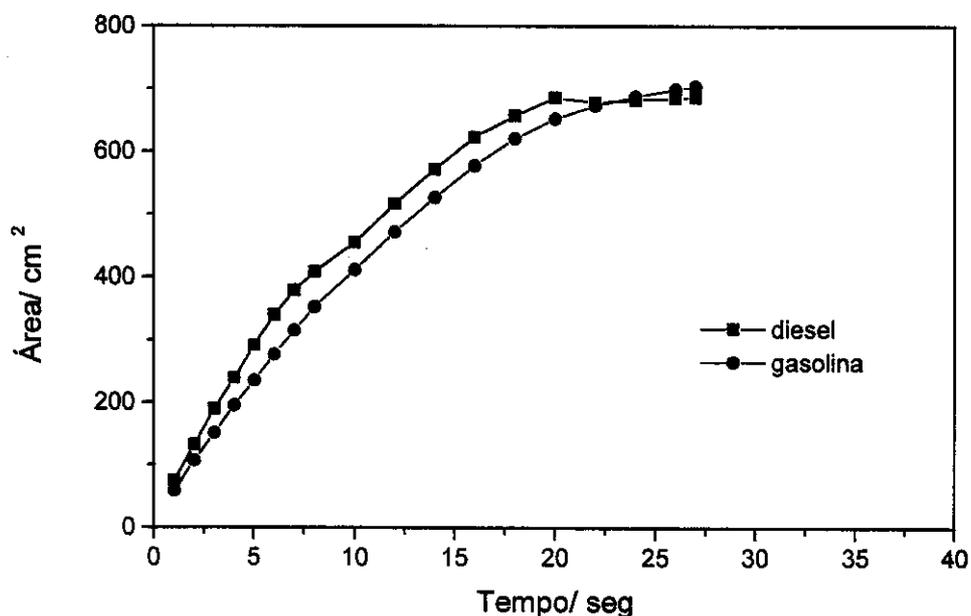


Figura 25. Área recoberta pela espuma em função do tempo sobre superfície de gasolina e óleo diesel.

A velocidade e o mecanismo de recobrimento da espuma sobre estes líquidos são semelhantes ao do n-hexano. Este resultado já era esperado em função daqueles obtidos para o n-hexano, uma vez que os líquidos possuem uma natureza química próxima.

Um aspecto a ser considerado é a relação entre a velocidade de bombeamento da espuma e a de destruição da mesma pelo líquido inflamável. Os estudos realizados sobre o mecanismo e velocidade de recobrimento de espuma sobre os diferentes hidrocarbonetos mostraram que a espuma se manteve muito estável durante o recobrimento e, que a velocidade de destruição das células de espuma é muito inferior à velocidade de bombeamento.

V. Estudos realizados em superfície de solvente polar

V.1. Procedimentos experimentais

Para o estudo do recobrimento sobre superfície de solvente polar foram utilizados etanol (Planta Piloto- Unicamp) e líquido gerador de espuma comercial (FC-600F) fornecido pela 3M do Brasil Ltda.

V.1.1. Estudo do recobrimento da espuma de LGE sobre o etanol

Utilizou-se espuma gerada a partir de LGE 6 g.L^{-1} , a temperatura média do banho e do etanol foi $23,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.1.2. Estudo sobre a influência da concentração do FC-600F na velocidade de recobrimento do etanol

Foram utilizadas soluções de FC-600F com concentrações de 2, 3, 4, 5, 6 e 7% para gerar espuma sobre superfície de etanol. A temperatura média do banho e do etanol foi mantida em $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.1.3. Estudo da influência da temperatura sobre o recobrimento

Utilizando-se o FC-600F, 6%, estudou-se do tempo de recobrimento das espumas geradas a partir desta solução sobre superfície de etanol nas seguintes temperaturas: 26, 40, 50 e $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

V.1.4. Estudo da solubilidade do formador de filme polimérico

A solubilidade do formador de filme polimérico (fornecido separadamente pela 3M) foi obtida a partir da titulação turbidimétrica do formador de filme polimérico, *filmer*, (fornecido na forma de uma solução aquosa) usando como titulante água destilada em um dos ensaios e etanol em outro. Os ensaios foram realizados em duplicata a 26 °C.

V.2. Resultados e discussão

V.2.1. Estudo com líquido gerador de espuma comercial

Para os estudos em superfície de etanol, foi necessária a utilização do FC-600F, pois em contato com a espuma o etanol destrói rapidamente suas células; pois quando as moléculas de álcool penetram na solução contida no filme de espuma, ocorre a desorção das moléculas de surfatante do filme, provocando a destruição da espuma.^{36,37} O FC-600F foi desenvolvido para combater incêndios em solventes polares. Sua formulação contém, dissolvido em uma solução aquosa, um material polimérico e mais goma xantana que precipitam no contato da solução, presente na espuma, com o líquido polar. Desta forma evita-se que a espuma fique em contato direto com o solvente polar impedindo sua destruição.^{2,45,55} A Figura 26 mostra um gráfico comparativo do recobrimento do etanol com espumas geradas a partir de soluções de LGE e de FC-600F; observa-se que é fundamental a presença do *filmer* para o recobrimento da superfície e, portanto, para eficiência da espuma.

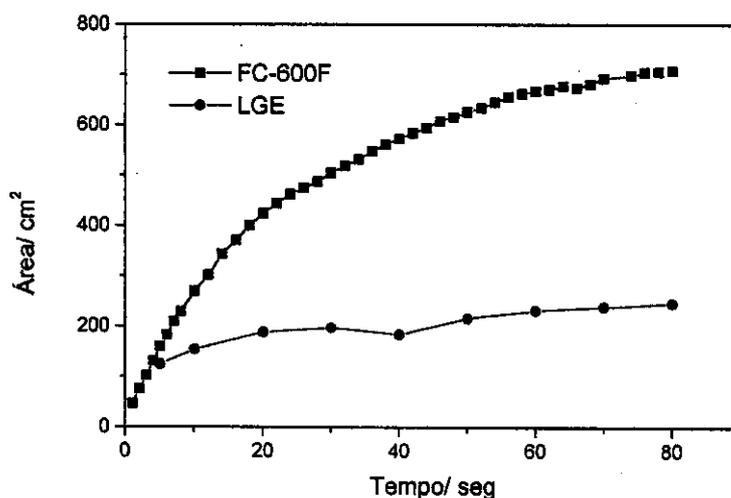


Figura 26. Recobrimento de superfície de etanol por espumas geradas a partir de soluções de FC-600F, 6 %, e LGE, 6 g.L⁻¹.

Fez-se uma titulação turbidimétrica para se determinar a solubilidade do *filmer* em etanol. Nos ensaios envolvendo a preparação das amostras notou-se que a solução do *filmer* tornava-se turva já na diluição com água, indicando que, provavelmente, sua formulação envolva mais de um componente. Desta forma, foi determinada por titulação, a solubilidade relativa do *filmer*, em água e etanol. Observou-se que o *filmer* é, aproximadamente, doze vezes mais solúvel em água do que em etanol.

Ao cair sobre a superfície de etanol, a espuma gerada a partir de FC-600F imediatamente já forma a camada polimérica, como pode ser observado pela Figura 27.

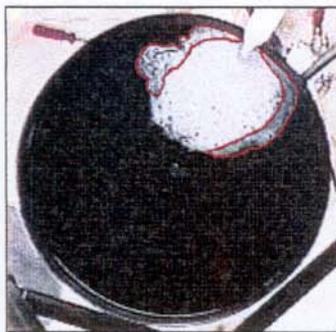


Figura 27. Recobrimento da superfície de etanol por espuma gerada a partir de FC-600F 6 segundos após o início do recobrimento. O traço vermelho assinala a fronteira onde o filme polimérico está mais exposto.

Sobre a camada polimérica formada, as novas células de espuma são geradas e, então, deslizam uma sobre as outras e principalmente, empurram a frente de espuma. Na Figura 27, nota-se que a frente de avanço da espuma é constituída pela camada polimérica, e como ela está em contato maior com o etanol a destruição da espuma nesta frente é maior que no interior; isto mostra a importância fundamental do filme polimérico para o bom desempenho da espuma.

Na Figura 28 estão apresentadas 9 imagens em tempos diferentes do recobrimento da superfície de etanol a 23 °C pela espuma gerada a partir de FC-600F 6 %.

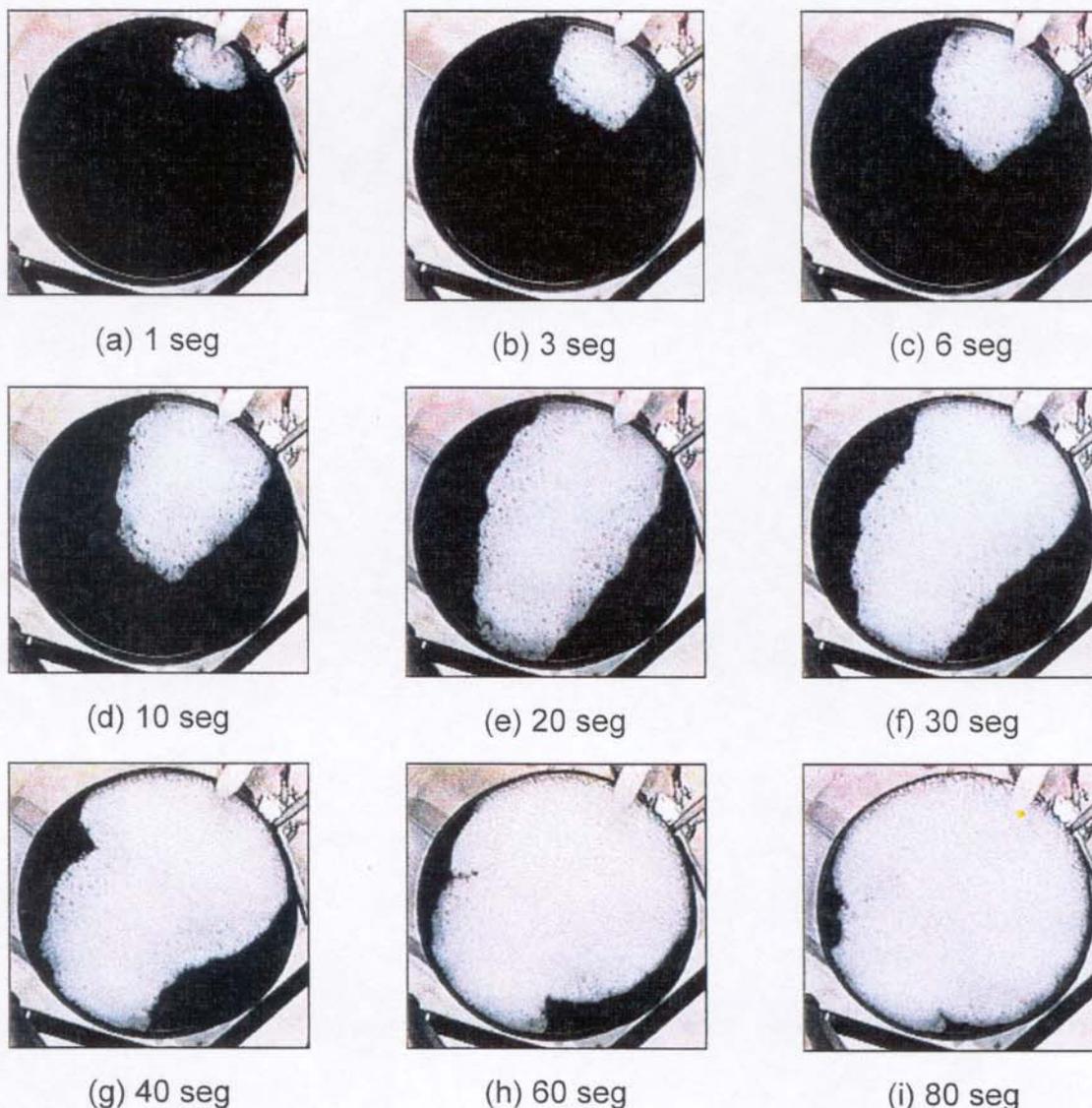


Figura 28. Evolução da espuma, gerada a partir de uma solução 6 % de FC-600F sobre a superfície de etanol a 26 °C.

Observa-se que, o desenvolvimento do recobrimento da espuma de FC-600F sobre etanol (Figura 28) é análogo ao do recobrimento de espuma de LGE sobre n-hexano (Figura 19), ou seja, o fator principal do espalhamento da espuma sobre a superfície é o bombeamento que, inicialmente impulsiona a espuma para frente em direção reta e após um certo tempo esta vai se espalhando pela lateral da fôrma.

A Figura 29 representa a curva da área da superfície do etanol, recoberta pela espuma gerada a partir de FC-600F em diferentes concentrações, em função

do tempo. Não foi possível o recobrimento total da área para concentrações inferiores a 3%, devido ao término da solução de FC-600F, presente no reservatório. O sistema foi projetado baseado no volume de solução necessária para gerar espuma para recobrir uma superfície do solvente apolar, este é um dos motivos pelos quais a quantidade de líquido gerador não foi suficiente. Observa-se que para a solução de concentrações maiores, o recobrimento se completa. Este resultado pode estar relacionado com a maior estabilidade da espuma gerada pela solução mais concentrada, que geraria um filme polimérico mais denso, reduzindo a destruição da espuma. Os gráficos de cada ensaio estão individualmente apresentados no Apêndice 4.

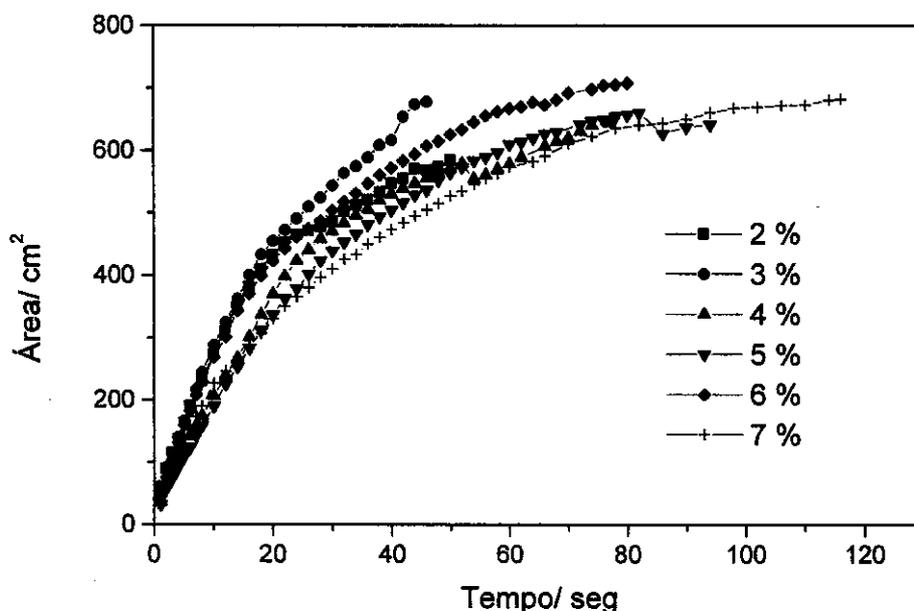


Figura 29. Velocidades de recobrimento das espumas geradas a partir de soluções de FC-600F, com concentrações entre 2 a 7 %, sobre superfície de etanol.

Ainda em relação ao gráfico da Figura 29, observa-se que a concentração que leva a um recobrimento completo e mais rápido é a 6 % (que é a concentração comumente utilizada no combate a incêndios). Soluções mais concentradas (como a 7 %) demoram mais para recobrir pois são mais viscosas e,

como mostrado no Capítulo III, possuem fator de expansão e velocidade de drenagem menores.

O tempo de recobrimento da superfície de etanol foi, aproximadamente, três vezes maior quando comparado ao do n-hexano, conforme apresentado na Figura 30, para ensaios realizados nas mesmas condições. Este resultado mostra que, mesmo com a utilização do formador de filme polimérico, a estabilidade da espuma em etanol é menor que em n-hexano.

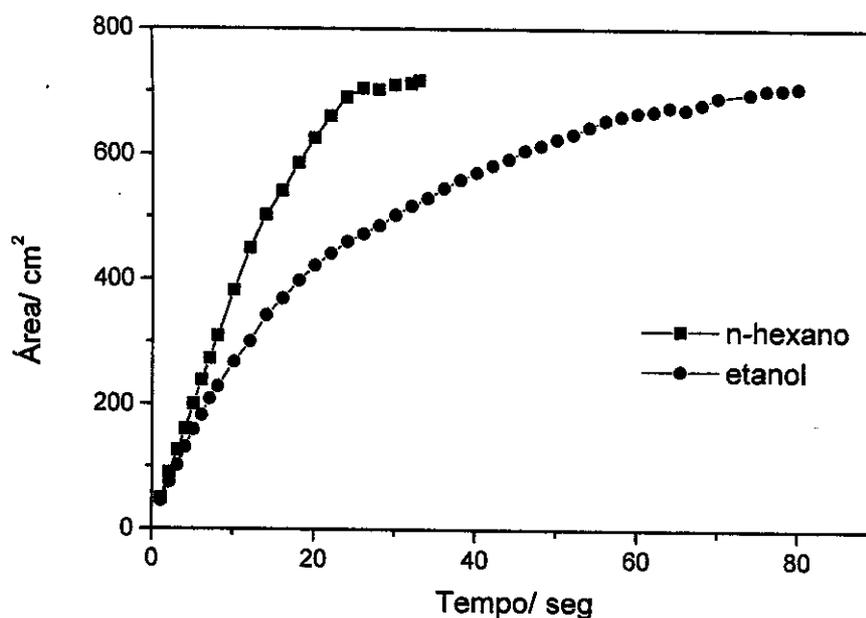


Figura 30. Gráficos comparativos da velocidade de recobrimento da espuma gerada pela solução de FC600F 6 % sobre a superfície de n-hexano e etanol, a temperatura de 24 °C.

V.2.2. Estudo da influência da temperatura sobre o recobrimento

Como em um sistema real o solvente estará aquecido, foi estudado o efeito da temperatura do etanol sobre o recobrimento da espuma de FC-600F, Figura 31. O estudo foi realizado em quatro temperaturas 26, 40, 50 e 70 °C, sendo esta última a temperatura de ebulição do etanol.

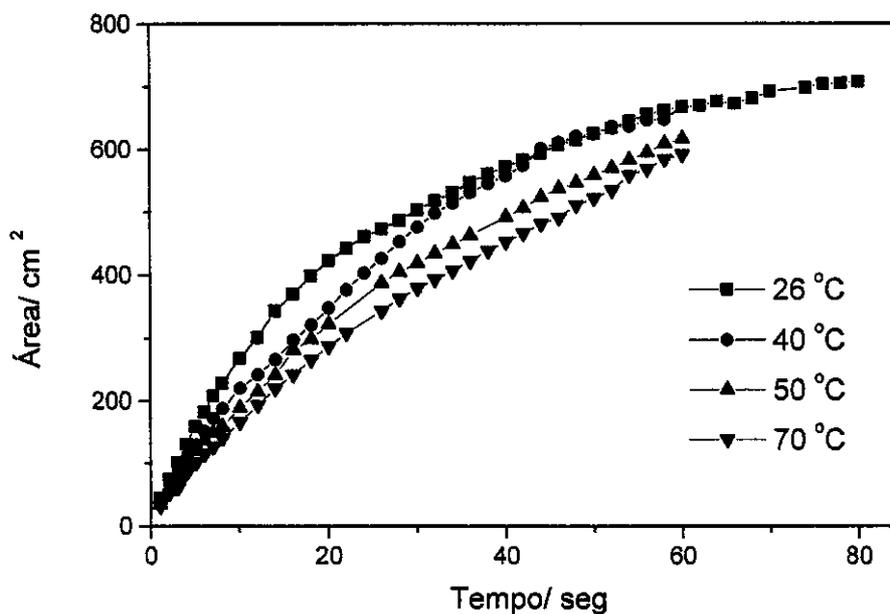


Figura 31. Velocidades de recobrimento das espuma geradas a partir de soluções de FC-600F, 6%, sobre superfície de etanol em 26, 40, 50 e 70 °C (ebulição).

Observa-se uma tendência de diminuição da velocidade de recobrimento da espuma com o aumento da temperatura do etanol (Figura 31), diferentemente do n-hexano (Figura 22). A velocidade de destruição da espuma sobre etanol é maior que sobre n-hexano; a destruição da espuma compete de forma significativa com o seu bombeamento. Em superfícies aquecidas (40, 50 e 70 °C) a espuma não recobriu toda área da fôrma, pois as células da espuma foram destruídas em maior intensidade. A comparação dos coeficientes angulares das curvas da Figura 30, no intervalo de tempo entre 0 e 14 s (considerando um comportamento aproximadamente linear), refletem a mudança da velocidade de recobrimento da espuma, devido a variações da temperatura. A Figura 32 mostra o recobrimento da superfície de etanol em ebulição.



Figura 32. Recobrimento da superfície de etanol em ebulição, 70 °C.

Tabela 3. Velocidades relativas de recobrimento e destruição da espuma sobre etanol (0-14 s), em diferentes temperaturas.

Temperatura/ ° C	Velocidade de recobrimento/ cm^2s^{-1}
26	23
40	17
50	15
70	14

Provavelmente, o principal fator responsável pela diminuição da velocidade de recobrimento é o aumento da pressão de vapor do etanol, devido ao aumento da temperatura, que apesar do efeito selador do filme polimérico, destrói as células.

VI. Recobrimento da espuma sobre superfície em chamas. Estudos realizados em campo de prova

Este Capítulo envolve os resultados sobre a velocidade de recobrimento da espuma gerada pela solução de FC-600F sobre a superfície de hidrocarbonetos e etanol em chamas. Os experimentos foram realizados no campo de prova da 3M do Brasil em Sumaré- S.P. e contou com a colaboração de um corpo técnico da empresa, que contribuiu para o planejamento e execução dos experimentos.

Rotineiramente a empresa realiza ensaios para verificar se o produto atende as especificações técnicas (Norma N-2142 Petrobrás).⁵⁴ Este projeto envolveu a filmagem do recobrimento da superfície do líquido em chamas pela espuma de FC-600F. Utilizou-se posteriormente a mesma metodologia descrita nos Capítulos anteriores para a obtenção das imagens e dos gráficos de velocidade de recobrimento.

VI.1. Procedimentos experimentais

VI.1.1. Filmagem dos experimentos

Nos experimentos foi utilizada uma câmera portátil JVC, GR-AX837. Uma etapa decisiva envolveu o posicionamento da câmera, esta deveria estar a uma altura segura, que evitasse sua exposição à elevadas temperaturas.

Foi utilizada uma empilhadeira, com elevador hidráulico, para elevar uma plataforma a altura aproximada de 8 m, na qual foi fixada a câmera. Após o ajuste da posição da empilhadeira e da plataforma na altura desejada, o foco da câmera

foi ajustado por um técnico. Posteriormente a base foi abaixada para a saída do técnico e, com a base ainda embaixo, iniciou-se a gravação. Em seguida a base foi novamente posicionada na altura desejada e o experimento realizado.

O corpo da empilhadeira foi protegido por material isolante para evitar danos ao equipamento, devido a grande quantidade de calor produzida nas proximidades do reservatório em chamas. Um esquema da montagem está apresentado na Figura 33.

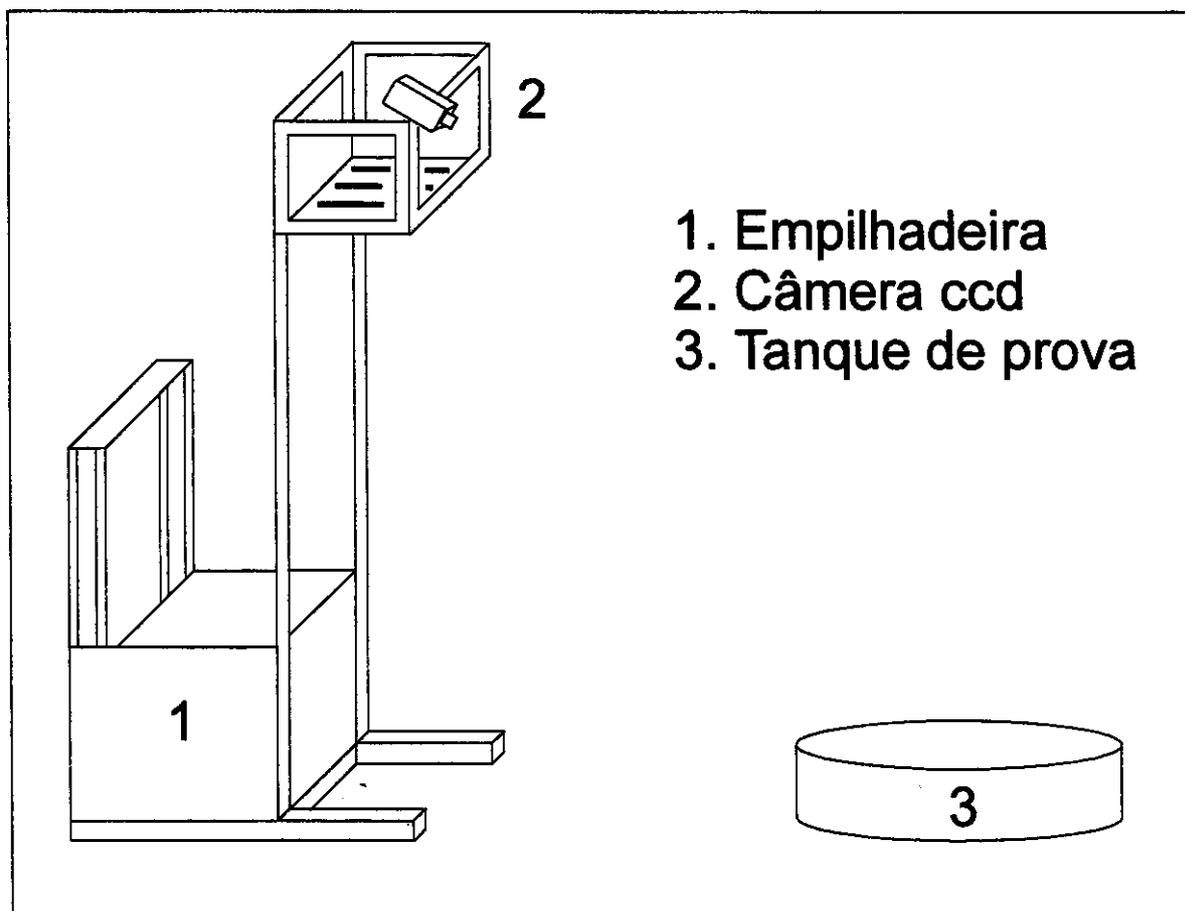


Figura 33. Posicionamento da câmera sobre o tanque.

A câmera não foi posicionada de topo sobre o tanque, pois, mesmo à 8 m de altura, não suportaria o calor. Optou-se por um afastamento de aproximadamente 4 m da empilhadeira, em relação ao tanque. A câmera foi então posicionada inclinada, de forma a permitir o enquadramento do tanque.

VI.1.2. Teste com solvente apolar

Para esse teste foi utilizada uma mistura de nafta e óleo diesel (1:1) e espuma gerada a partir de FC-600F 3%, lote 9007/GA. Em um tanque de 2,257 m de diâmetro e 0,50 m de altura foi colocado 200 L de uma mistura de óleo diesel/nafta; em seguida verificou-se qual era a direção do vento para saber o melhor sentido para atear fogo à mistura e para posicionar o jato de espuma. Após todas as condições acertadas, foi ateadado fogo à mistura, esperou-se 60 segundos de queima, então, foi iniciada a aplicação da espuma, Figura 34.

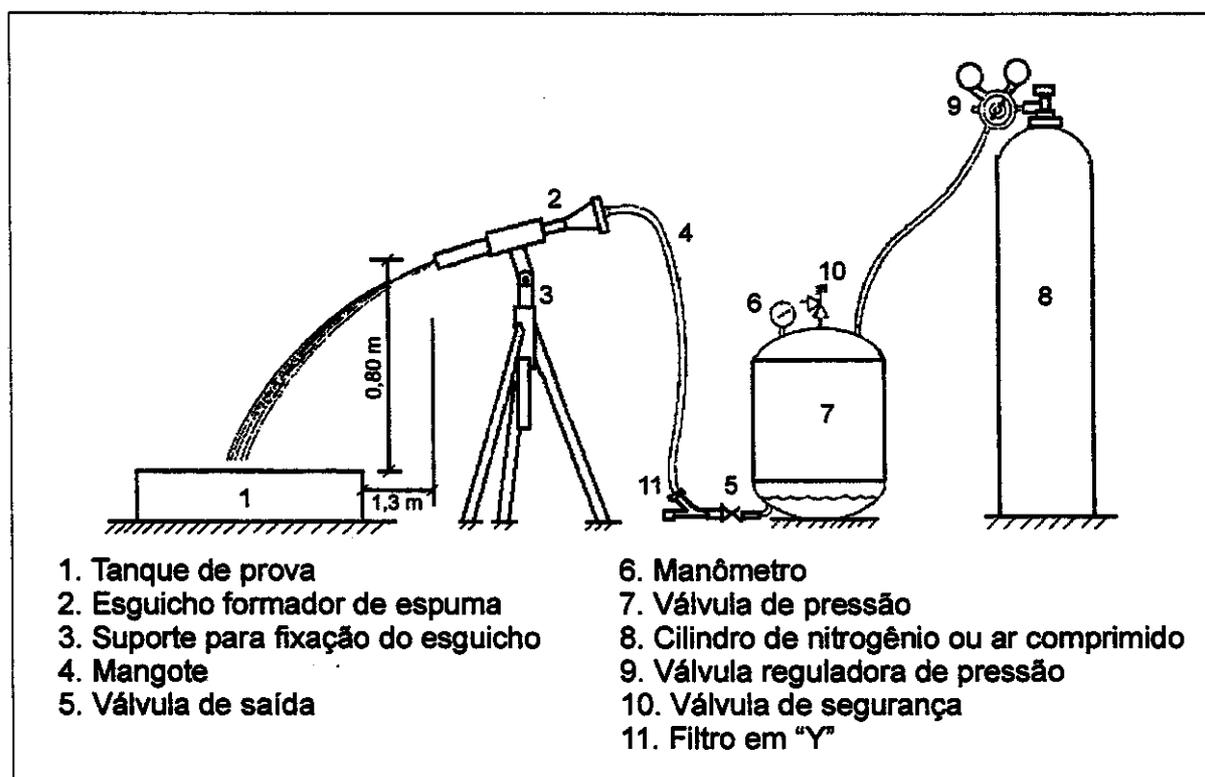


Figura 34. Representação esquemática do sistema utilizado para teste com solvente apolar⁵⁴

VI.1.3. Teste com solvente polar

Para esse teste foi utilizada uma mistura de nafta (15 %) e etanol (85 %) e espuma gerada a partir de FC-600F 6%, lote 9005/JC. Em um tanque de 1,844 m de diâmetro e altura de 0,30 m foi colocado 200 L de uma mistura de etanol/nafta; em seguida verificou-se qual era a direção do vento para saber o melhor sentido para atear fogo à mistura e para posicionar a canaleta pela qual a espuma desliza. Após todas as condições acertadas, foi ateadado fogo à mistura, esperou-se 60 segundos de queima, então, foi iniciada a aplicação da espuma, Figura 35.

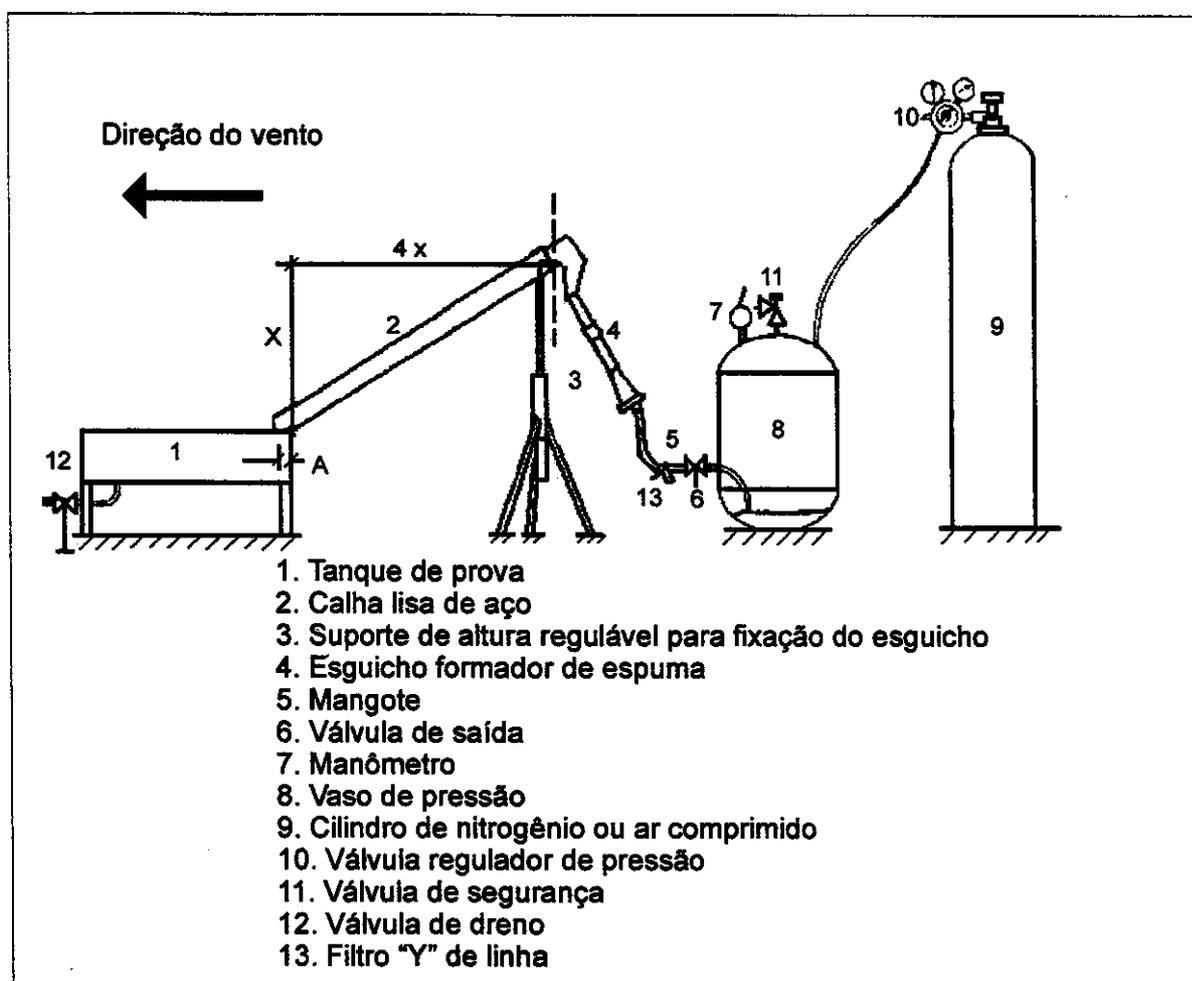


Figura 35. Representação esquemática do sistema utilizado para teste com solvente polar.⁵⁴

Primeiramente se realizou o teste sem a queima do solvente e depois, utilizando o mesmo solvente, realizou-se o teste com o etanol/ nafta em chamas.

VI.2. Resultados e discussão

VI.2.1. Teste com solvente apolar

Uma seqüência de imagens do experimento de extinção do incêndio na mistura de hidrocarbonetos está apresentada na Figura 36.

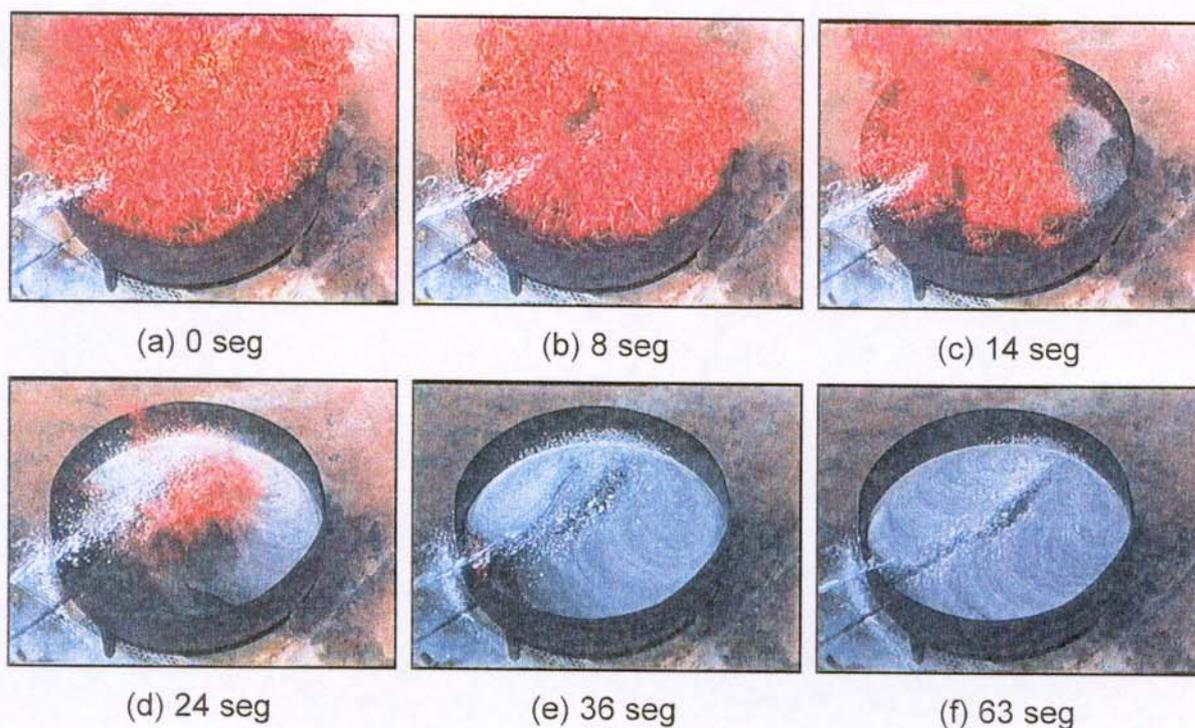


Figura 36. Recobrimento da espuma gerada a partir de uma solução de FC-600F 3 % sobre superfície de solvente apolar (mistura de nafta e óleo diesel).

O incêndio neste sistema produziu vapores inflamáveis com uma chama elevada (maior que 6 m) e muita fuligem, a quantidade de calor gerado nas proximidades do tanque foi muito grande. A norma impõe maior dificuldade no

teste com solvente apolar, por isso foi utilizado um jato de espuma ao invés de uma canaleta (como é o caso do solvente polar).

Não foi possível calcular a área recoberta pela espuma de FC-600 F sobre o solvente apolar, pois a chama formada pela queima do solvente foi muito intensa o que tornou difícil a visualização da espuma sobre a superfície.

Apesar de não ter sido possível obter o gráfico da velocidade de recobrimento da espuma, pode-se observar sua elevada eficiência na extinção do incêndio. Observa-se na Figura 36c que 14 seg após o início da aplicação da espuma, uma parte considerável da superfície do líquido já estava recoberta. A frente de espuma avança rapidamente sobre a superfície em chamas, reduzindo as proporções do incêndio; em 36 seg o fogo está praticamente extinto.

Pode-se buscar correlações entre estes ensaios e aqueles realizados em laboratório, na ausência do fogo, e desta forma considerar o efeito do fogo sobre a destruição da espuma. Entretanto, as condições do experimento são muito diferentes. A espuma usada no campo de prova também é de baixa expansão, mas não foi possível estabelecer relações entre as taxas de aplicação dos ensaios do laboratório e os do campo de prova. De qualquer forma, análise dos resultados sugere que o fogo não alterou drasticamente a velocidade de recobrimento da espuma, nas condições estudadas.

VI.2.2. Teste com solvente polar

Primeiramente se realizou um teste com solvente polar sem a aplicação de fogo, para se observar o comportamento do recobrimento e compará-lo com os resultados dos estudos realizados em laboratório e também para verificar a influência da superfície em chamas (ensaio posterior), Figura 37.

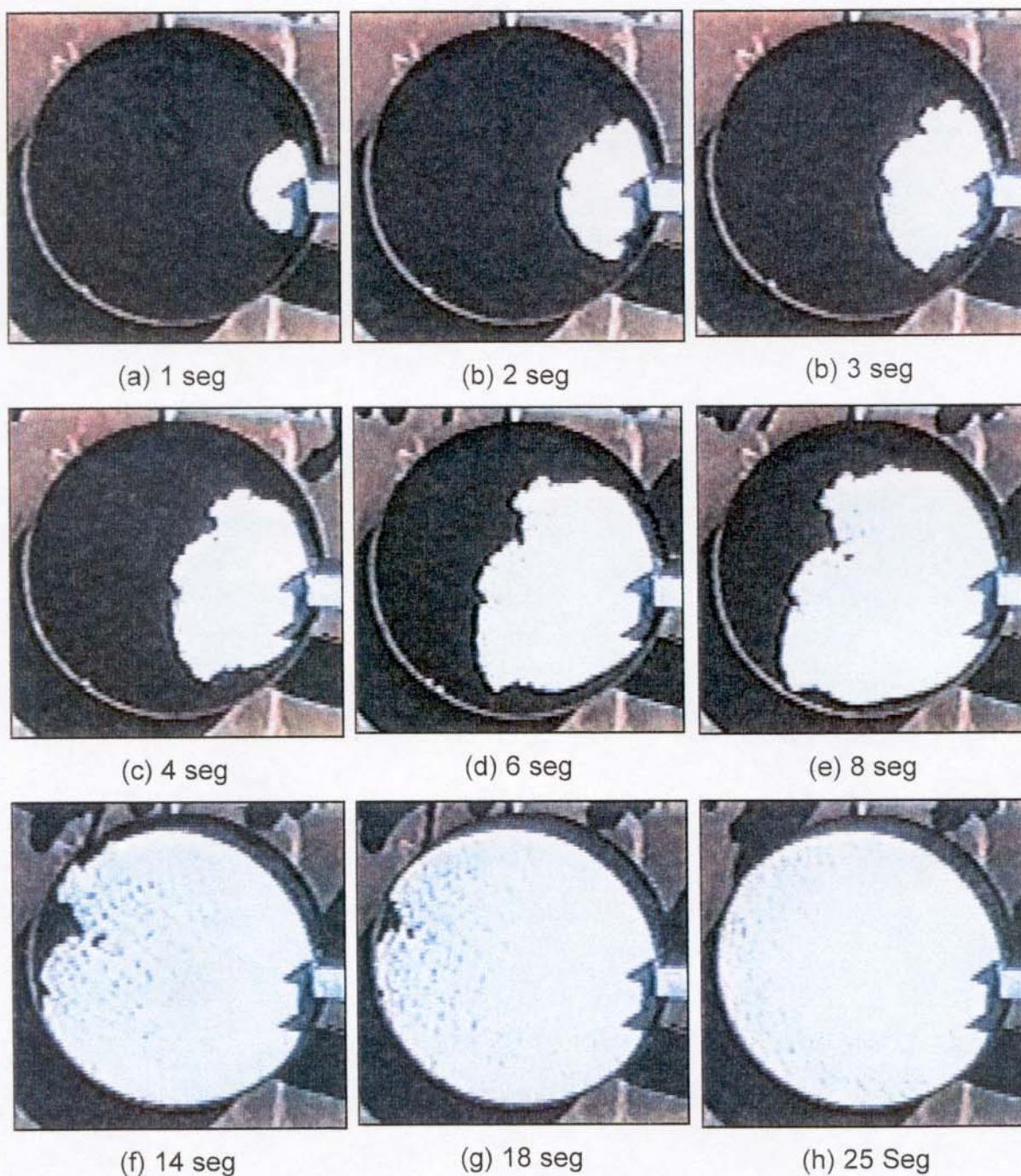


Figura 37. Recobrimento da superfície de etanol/ nafta pela espuma gerada a partir de uma solução de FC-600F 6 %.

A espuma ao cair na superfície inicialmente desliza em direção à extremidade oposta já se espalhando lateralmente. Esse é o mesmo comportamento que foi observado nos estudos realizados em laboratório, tanto

nos solventes apolares quanto em etanol, porém o espalhamento lateral neste estudo em campo é mais rápido.

A Figura 38 apresenta uma curva de área recoberta pela espuma de FC-600F em função do tempo sobre superfície de etanol/ nafta sem aplicação de fogo. Foi calculada a área relativa por uma razão que será discutida posteriormente.

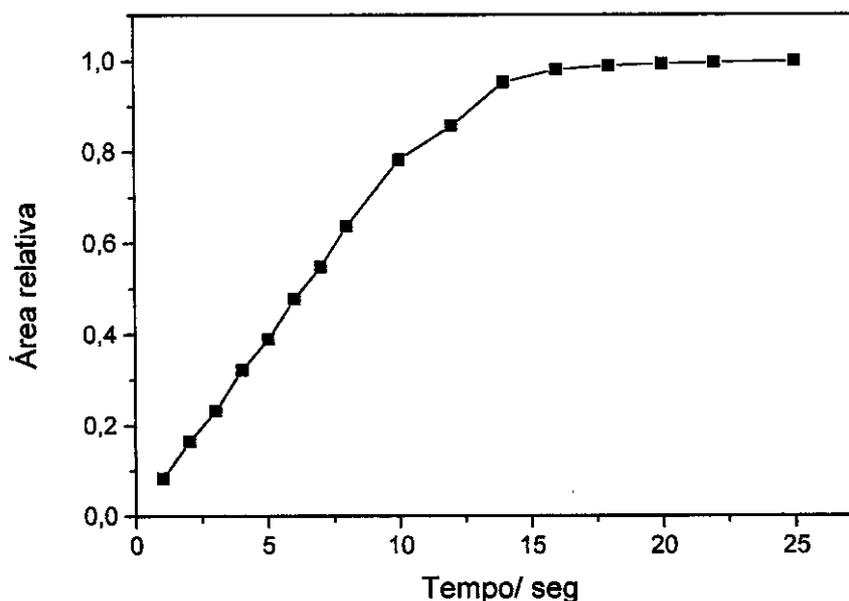


Figura 38. Área recoberta pela espuma gerada a partir de solução de FC-600F 6 % em função do tempo sobre superfície de etanol/ nafta.

Pela Figura 38, pode-se observar que o comportamento da curva é o mesmo das curvas dos estudos realizados em laboratório, tanto nos estudos feitos em solventes apolares quanto nos polares. Isto mostra que o aparato experimental utilizado em laboratório produziu resultados satisfatórios quando comparados com os testes que seguem as normas técnicas realizados em campo de prova.⁵⁴

A Figura 39 mostra o recobrimento da espuma de FC-600F sobre etanol/nafta em chamas em diversos tempos.

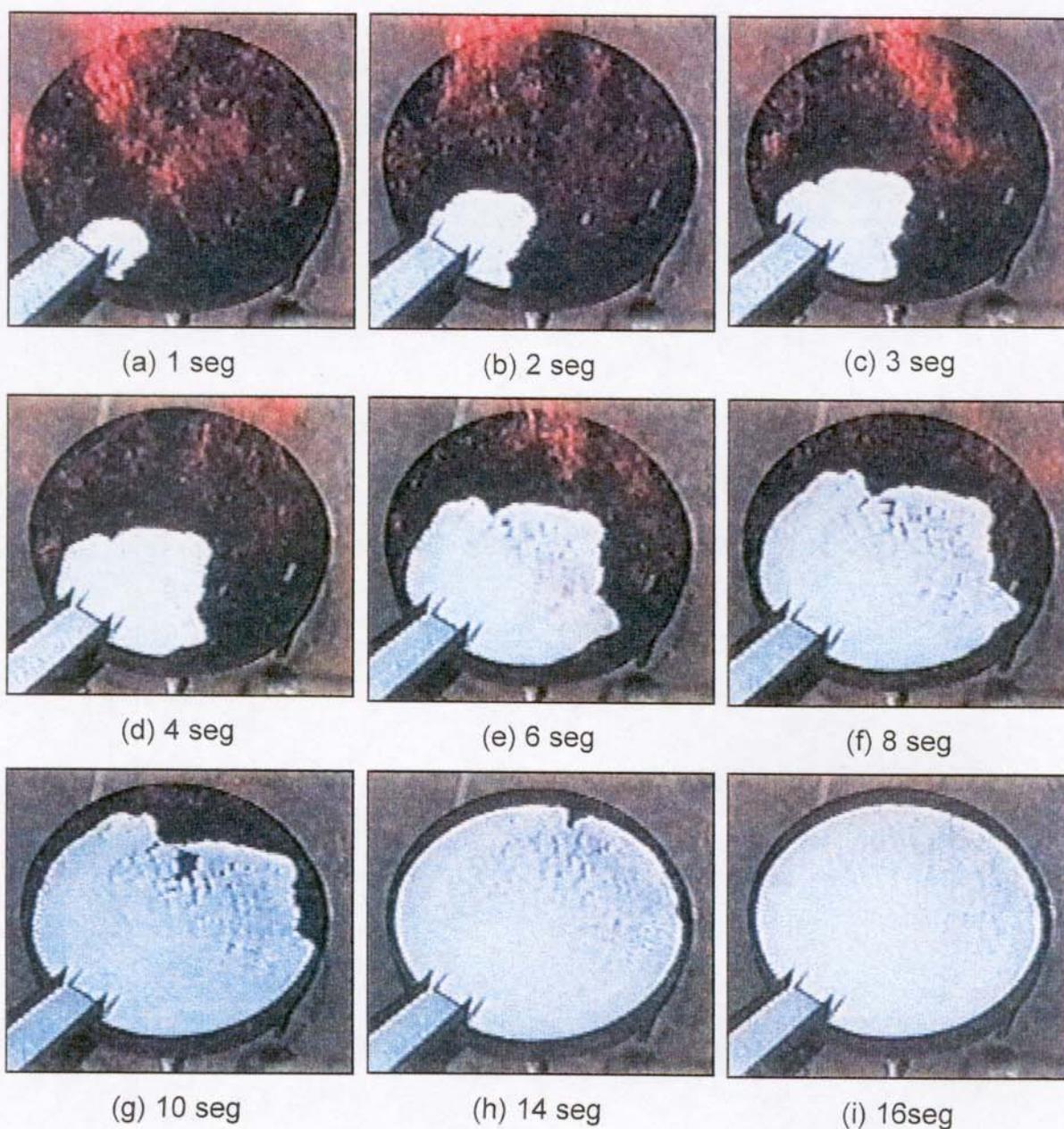


Figura 39. Recobrimento da espuma de FC-600F 6 % sobre superfície de etanol/nafta em chamas.

Vê-se pela Figura 39 que a chama produzida pela queima da mistura de etanol e nafta é bem mais branda que a produzida pela mistura de nafta e óleo diesel (Figura 36). O comportamento do recobrimento da espuma sobre a superfície também é o mesmo que nos outros casos já estudados. Observa-se que diferentemente do ensaio anterior, no qual a câmera foi posicionada do topo

sobre o tanque (neste caso a superfície do tanque tem a forma circular), no ensaio com o fogo, a câmera foi afastada e inclinada, Assim, a superfície tem a forma levemente elipsoidal. Por esta razão, foi usada a área relativa, permitindo deste modo uma correlação entre os dois ensaios. A Figura 40 mostra a curva da área recoberta pela espuma gerada a partir de solução de FC-600F sobre a superfície da mistura de etanol/ nafta em chamas.

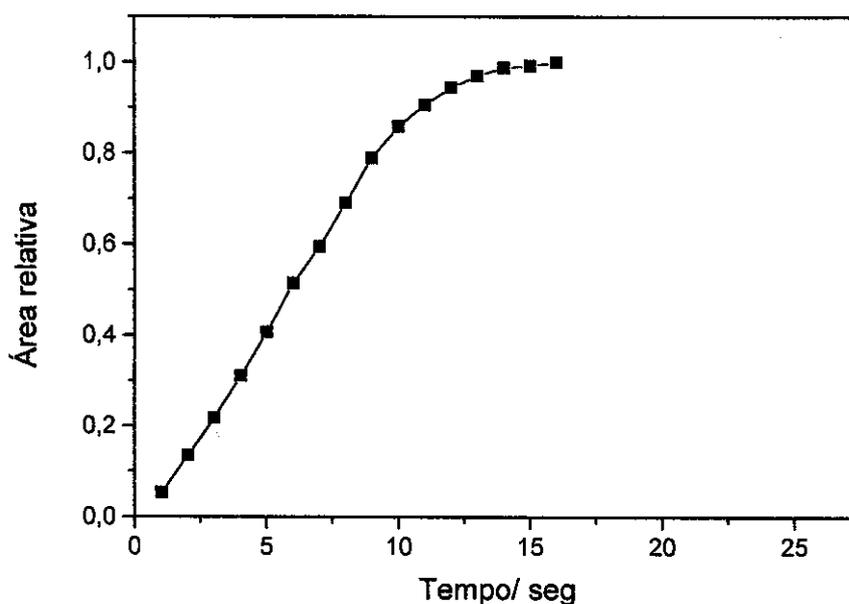


Figura 40. Área recoberta pela espuma gerada a partir de solução de FC-600F 6 % em função do tempo sobre superfície de etanol/ nafta em chamas.

O comportamento da curva da Figura 40 é o mesmo das outras curvas dos estudos realizados anteriormente. Observa-se que o tempo para o recobrimento da espuma neste caso é praticamente o mesmo para o estudo realizado sem a presença do fogo. Este resultado mostra que, nas condições em que a espuma é produzida, sua velocidade de destruição devido à superfície quente e oxidante é desprezível frente à velocidade de bombeamento.

Conclusão

O sistema construído para gerar espuma mostrou-se reprodutível e satisfatório aos interesses desejados. A estrutura das células de espuma formada é determinada pelo fluxo utilizado para gera-la.

Nos estudos em superfície de n-hexano observou-se que, a uma determinada concentração de LGE, a espuma se espalha pela superfície do líquido inflamável mais rapidamente no início do recobrimento, o que mostra que a velocidade de recobrimento é fundamentalmente dependente do bombeamento mecânico da espuma. A variação da concentração da solução de LGE não altera a velocidade de recobrimento da superfície de n-hexano. A temperatura do n-hexano, mesmo em ebulição, não exerce influência considerável no tempo de recobrimento do n-hexano. A utilização do FC-600F (contém polímero) não influi na velocidade e no mecanismo de recobrimento de um líquido inflamável apolar.

Os estudos do poder de cobertura da espuma gerada a partir do LGE sobre superfícies de gasolina e óleo diesel mostraram que a velocidade e o mecanismo de recobrimento da espuma sobre estes líquidos são semelhantes ao do n-hexano.

Observou-se nos estudos em superfície de etanol que, a velocidade de recobrimento da espuma de FC-600F sobre o etanol é, aproximadamente, três vezes menor que o recobrimento sobre hidrocarbonetos e que é essencial a presença do *filmer* para o bom desempenho da espuma. Utilizando espumas geradas a partir de soluções de FC-600F mais diluídas que 6 % não há total recobrimento da superfície de etanol, e com soluções mais concentradas o recobrimento se torna mais lento devido ao aumento da viscosidade. No caso do etanol, a velocidade de recobrimento da espuma gerada a partir de FC-600F (nas condições estudadas) depende da temperatura do mesmo, quanto mais alta é a temperatura do etanol, mais lento é o recobrimento.

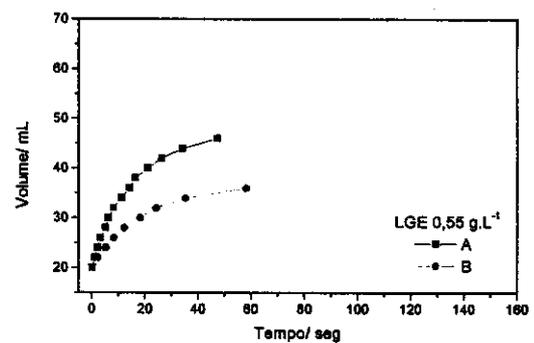
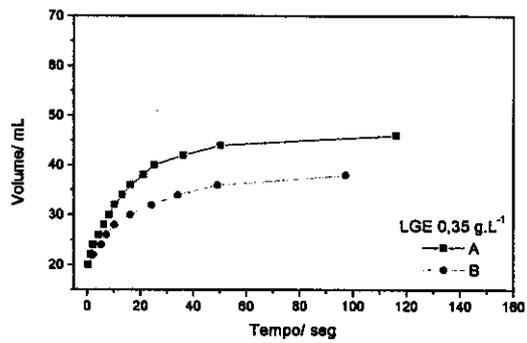
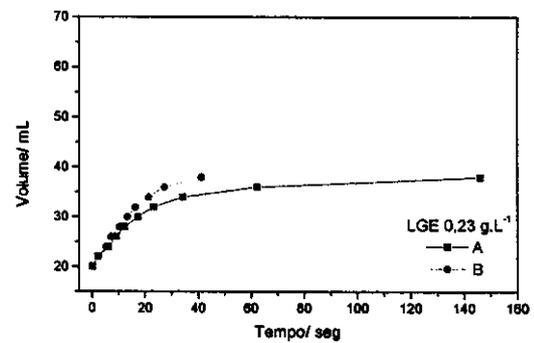
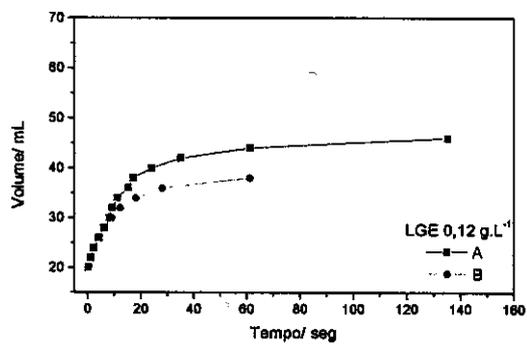
Os estudos realizados no campo de prova da 3M do Brasil mostraram que, apesar das condições não serem as mesmas dos estudos realizados em

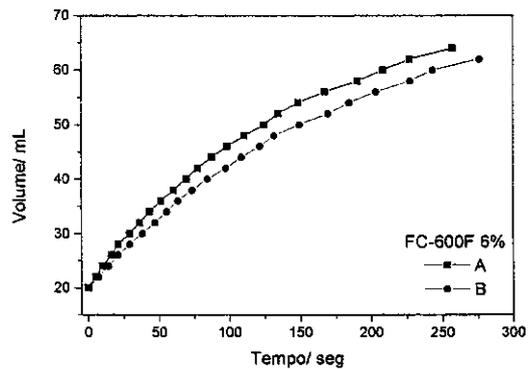
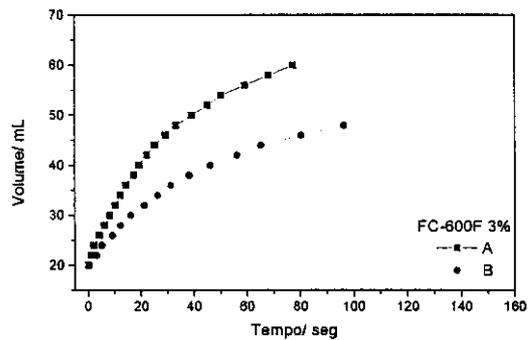
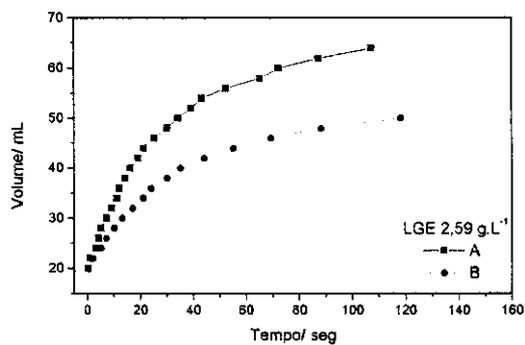
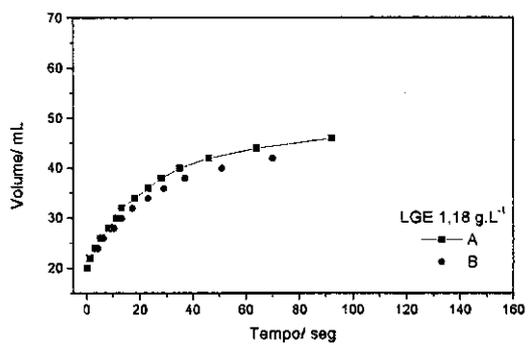
laboratório, a presença do fogo não alterou muito a velocidade de recobrimento da espuma.

Apêndices

Apêndice 1

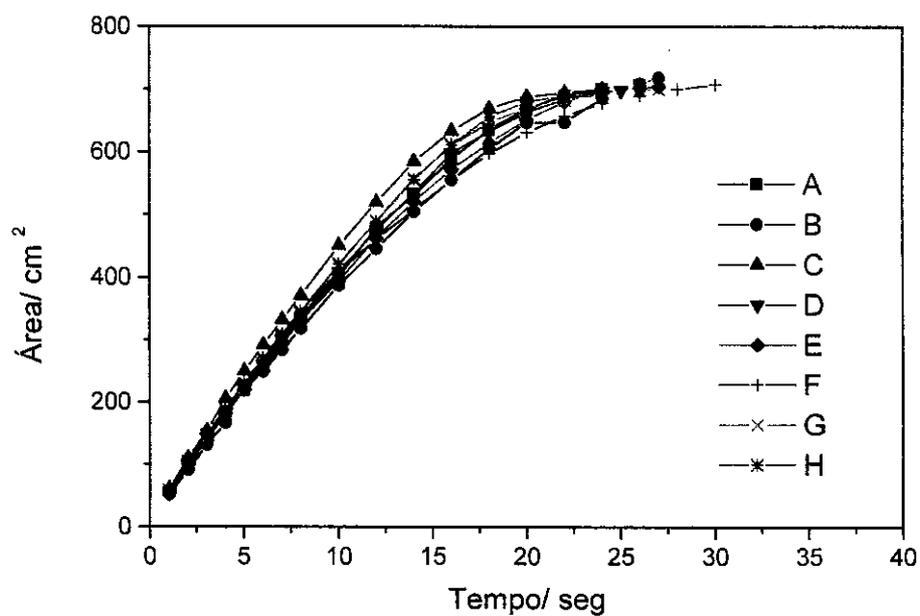
Velocidades de drenagem





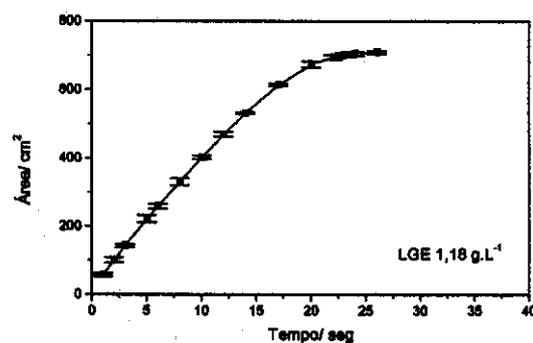
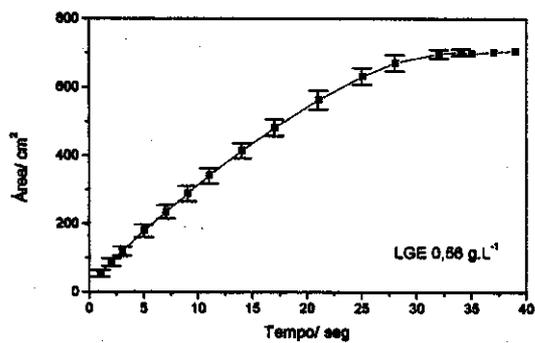
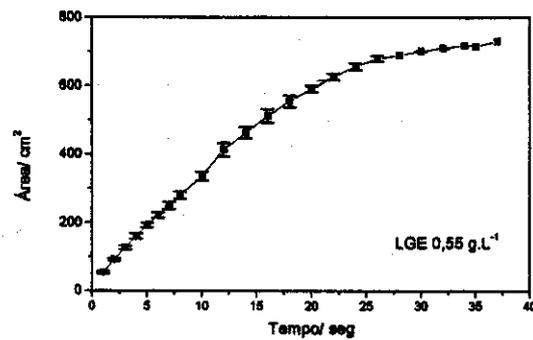
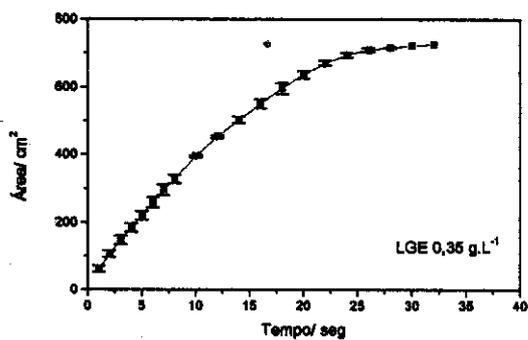
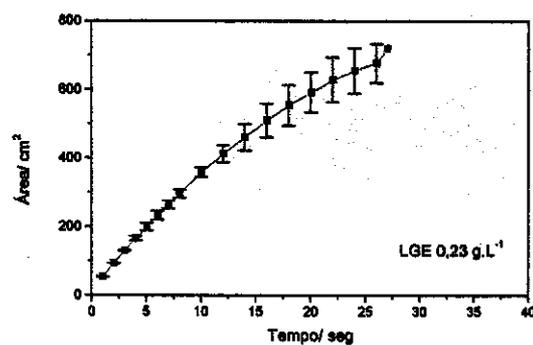
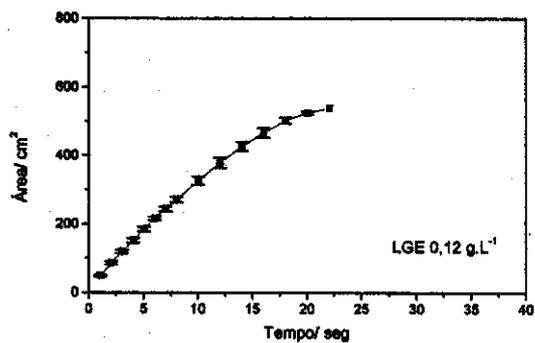
Apêndice 2

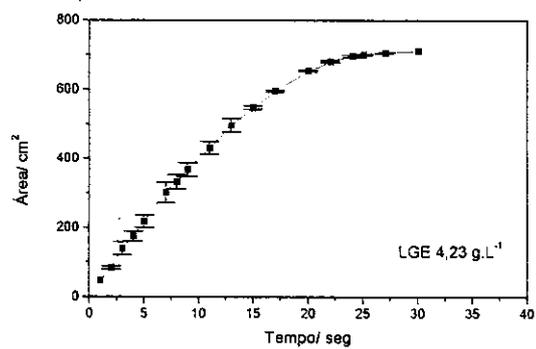
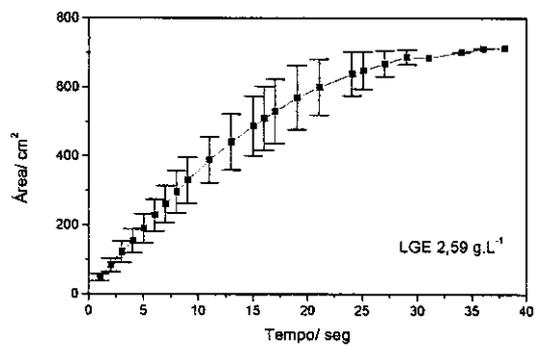
Áreas recobertas pela espuma de LGE, $1g.L^{-1}$, em função do tempo para determinação da reprodutibilidade do sistema



Apêndice 3

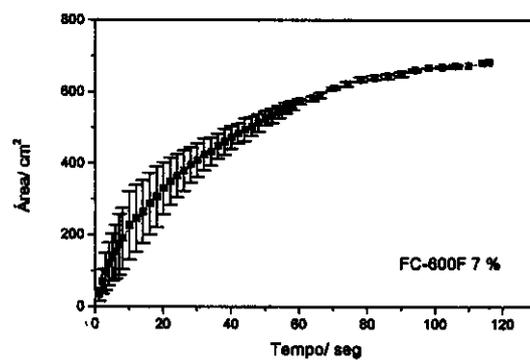
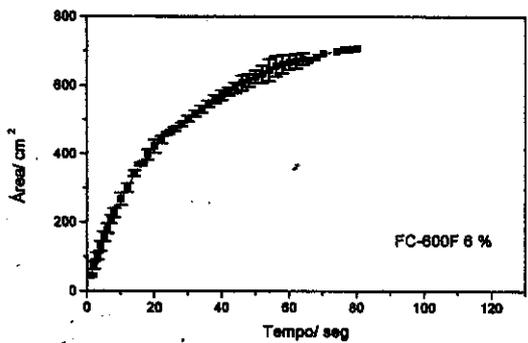
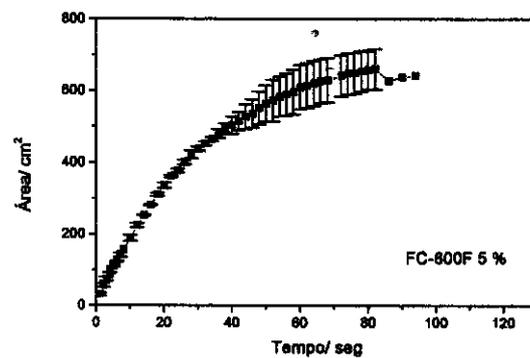
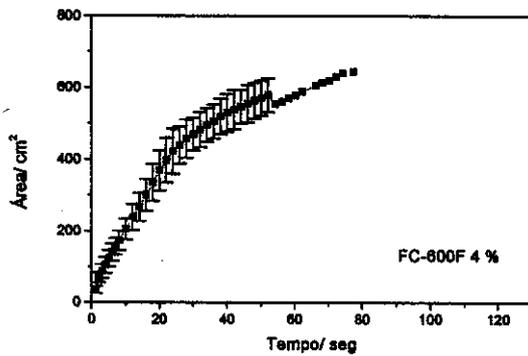
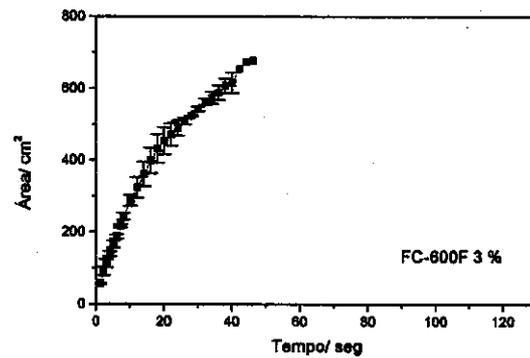
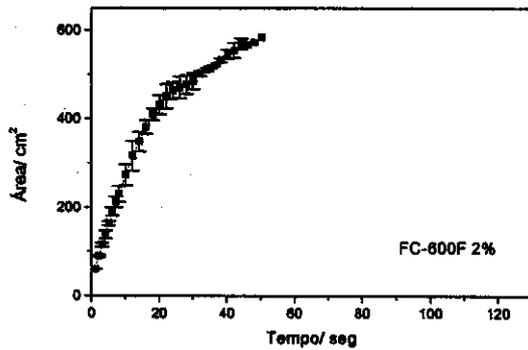
Concentração n-hexano





Apêndice 4

Áreas recobertas pela espuma de FC-600F em função do tempo para determinação da reprodutibilidade do sistema



Bibliografia

1. BIKERMAN, J. J. *Physical Surfaces*. New York: Academic Press, 1970. p. 133-168.
2. PRUD'HOMME, R. K., KHAN, S. A. *Foams: theory, measurements, and applications*. New York: Marcel Dekker, 1996.
3. ISENBERG, C. *The Science of Soaps Films and Soap Bobbles*. New York: Dover Publications, 1992.
4. NARSIMHAN, G., RUCKENSTEIN, E. Effect of bubble- size distribution on the enrichment and collapse in foam. *Langmuir*, 2, p. 494. 1986.
5. SÁNDOR, N., RÁCZ, G. The rate of gas incorporation into mixed foams. *Acta Chimica Hungarica- models in chemistry*, 130, p. 873. 1993.
6. BAETS, P. J. M., STEIN, H. N. Influence of surfactant type and concentration on the drainage of liquid-films. *Langmuir*, 8, p. 3099. 1992.
7. BHAKTA. A., RUCKEINSTEIN, E. Drainage of a standing foam. *Langmuir*, 11, p. 1486. 1995.
8. LIN, J. N., BANERJI, S. K., YASUDA, H. Role of interfacial tension in the formulation and the detachment of air bubbles. 1. A single hole on a horizontal plane immersed in water. *Langmuir*, 10, p. 936. 1994.
9. PUGH, R. J. Foaming, foam films, antifoaming and defoaming. *Advances in Colloid and Interface Science*, 64, p. 67. 1996.
10. PATIST, A., AXELBERD, T., SHAH, D. O. Effect of long chain alcohols on

- micellar relaxation time and foaming properties of sodium dodecyl sulfato solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208, p.259. 1998.
11. ROSS, S. Bubbles and foam. *Industrial and Engineering Chemistry*, 10, p. 48. 1969.
 12. WEAIRE, D. Structural transformations in foam? *Philosophical Magazine Letters*, 69, p. 99. 1994.
 13. ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1990. p. 525- 559.
 14. FIGUEREDO, Rita de Cássia R. *Drenagem de espumas usadas em incêndios classe B: influência da presença de polímeros redutores de atrito hidrodinâmico*. Campinas, SP: Instituto de Química da UNICAMP, 1997. 61p. (Dissertação, Mestrado).
 15. GURURAJ, M., KUMAR, R., GANDHI, K. S. A network model of static foam drainage. *Langmuir*, 11, p. 1381. 1995.
 16. BURNETT, G. D., CHAE, J. J., TAM, W. Y. Structure and dynamics of breaking foams. *Physical Review E*, 51, p. 5758. 1995.
 17. RUCKENSTEIN, E., BHAKTA, A. Effect of surfactant and salt concentrations on the drainage and collapse of foams involving ionic surfactants. *Langmuir*, 12, p. 4134. 1996.
 18. BHAKTA, A., RUCKENSTEIN, E. Modeling of the generation and collapse of aqueous foams. *Langmuir*, 12, p. 3089. 1996.
 19. PUGH, R. J., YOON, R. H. Hydrophobicity and rupture of thin aqueous film. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163, p. 169. 1994.

20. CROWLEY, T. L. Thermodynamics of fluid dispersions in equilibrium. *Langmuir*, 9, p. 101. 1993.
21. JOYE, J., MILLER, C. A. Dimple formation and behaviour during axisymmetrical foam film drainage. *Langmuir*, 8, p. 3083. 1992.
22. SCHUKIN, E. D., PETERSOV, A. V., AMÉLINA, E. A. *Química Coloidal*. Moscow: Mir, 1988. p. 300.
23. KOCZÓ, K., RÁCZ, G. Foaming properties of surfactant solutions. *Colloids and Surfaces*, 56, p. 59. 1991.
24. HUANG, D. D., NIKOLOV, A., WASAN, D. T. Foams: basic properties with application to porous media. *Langmuir*, 2, p. 672. 1986.
25. SZEKRÉNYESY, T., LIKTOR, K., SÁNDOR, N. Characterization of foam stability by the use of foam models. 1. Models and derived life times. *Colloids and Surfaces*, 68, p. 267. 1992.
26. SZEKRÉNYESY, T., LIKTOR, K., SÁNDOR, N. Characterization of foam stability by the use of foam models. 2. Results and discussion. *Colloids and Surfaces*, 68, p. 275. 1992.
27. SHEARER, L. T., AKERS, W. W. Foam stability. *The Journal of Physical Chemistry*, 62, p. 1264. 1958.
28. ROSS, S., SUZIN, Y. Measurement of dynamic foam stability. *Langmuir*, 1, p. 145. 1985.
29. ROSS, S., HAAK, R. M. Inhibition of foaming. IX Changes in the rate of attaining surface tension equilibrium in solutions of surface-active agents on addition of foam inhibitors and foam stabilizers. *The Journal of Physical*

Chemistry, 62, p. 1260. 1958.

30. KOCZO, K., LOBO, L. A., WASAN, D. T. Effect of oil on foam stability: aqueous foams stabilized by emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 150, p. 492. 1992.
31. SCHRAMM, L. L., NOVOSAD, J. J. Micro-visualisation of foam interactions with a crude oil. *Colloids and Surfaces*, 46, p. 21. 1990.
32. LOBO, L., WASAN, D. T. Mechanisms of aqueous foam stability in the presence of emulsified non-aqueous-phase liquids: structure and stability of the pseudoemulsion film. *Langmuir*, 9, p. 1668. 1993.
33. AVEYARD, R., COOPER, P., FLETCHER, P. D. I., RUTHERFORD, C. E. Foam breakdown by hydrophobic particles and nonpolar oil. *Langmuir*, 9, p. 604. 1993.
34. IVANOVA, R., BALINOV, B., SEDEV, R., EXEROWA, D. Formation of stable, highly concentrated O/W emulsion modeled by means of foam films. *Colloids and Surfaces*, 15, p. 23. 1999.
35. KOCZO, K., KOCZONE, J. K., WASAN, D. T. Mechanisms for antifoaming action in aqueous systems by hydrophobic particles and insoluble liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 166, p. 225. 1994.
36. IVANOV, I. B. *Thin Liquid Films: fundamentals and applications*. New York: Marcel Dekker, 1988.
37. GARRET, P. R. *Defoaming: theory and industrial applications*. New York: Marcel Dekker, 1993.
38. STAUFFER, E. E. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1982, S, 443.

39. SLYE, O. M. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. VCH, 1994, vol. A11, 113.
40. INFORMAÇÕES TÉCNICAS DA WORMALD/ RESMAT-PARSCH. *Espumas para Combate à Incêndio*. 1994.
41. CASEY, J. F. *Fire Service Hydraulics*. 2nd ed. New York: Technical Publishing, 1984. p. 344.
42. NORMA N- 1886 (PETROBRÁS). *Projeto de Sistemas de Combate a Incêndio com Água e Espuma para Áreas de Armazenamento e Transferência de Álcool Etilico*. Petróleo Brasileiro S.A., 1983.
43. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Norma NBR 12615, Sistema de Combate a Incêndio por Espuma*, Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
44. NORMA UL 162. *Foam Equipment and Liquid Concentrates*. Underwriters Laboratories Inc., 1983.
45. INFORMAÇÕES TÉCNICAS DA 3M DO BRASIL. *Light Water AFFF*. 1988.
46. PORTER, M. R. *Handbook of Surfactants*. London: Blackie, 1991.
47. SZONYI, S., VANDAMME, R., CAMBON, A. Synthèse de nouveaux tensio-actifs f-alkyles biofonctionnels et application a la preparation de mousses extinctrices polyvalentes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 30, p. 37. 1985.
48. LE FORESTIER, J., SZONYI, S., CAMBON, A., FRANQUART, P., LUU, R. P. T. Application a une serie de tensioactifs fluores des methodes de construction de matrices d'experiences optimales. *Journal of Fluorine Chemistry*, 52, p. 361. 1991.

49. JHO, C. Spreading of aqueous- solutions of a mixture of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants on liquid- hydrocarbon substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117, p. 139. 1987.
50. SHINODA, K., NOMURA, T. Miscibility of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants in micelles and liquid- mixtures- basic studies of oil repellent and fire extinguishing agents. *Journal of Physical Chemistry*, 84, p. 365. 1980.
51. JOOS, P., VAN HUNSEL, J. Spreading of aqueous surfactant solutions on organic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 106, p. 161. 1985.
52. LI, X., AOKI, A., MIYASHITA, T. Spreading behaviour of poly(N-(polyfluoralkyl)acrylamide) monolayer and Langmuir- Blodgett film formation. *Langmuir*, 12, p. 5444. 1996.
53. NORMA NBR 11830 (ABNT). *Líquido gerador de espuma de película aquosa (AFFF) à 3 % para uso aeronáutico*. Rio de Janeiro: ABNT, 1993.
54. NORMA N- 2142 (PETROBRÁS). *Teste de campo para avaliação de líquido gerador de espuma- LGE*. Petróleo Brasileiro S.A. 1993.
55. MATERIAL SAFETY- 3M CENTER. Minnesota, 1998.