
**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**

**DRENAGEM DE ESPUMAS USADAS EM INCÊNDIOS CLASSE B -
INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE POLÍMEROS REDUTORES DE ATRITO
HIDRODINÂMICO**

Dissertação de Mestrado

Rita de Cássia Rossi Figueredo

orientação

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini

1997





UNICAMP

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	
	32558
	395/98
PREC.	R\$ 1,00
DATA	14/02/98
N.º PROC.	00105275-3

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

F469d Figueredo, Rita de Cássia Rossi
Drenagem de espumas usadas em incêndios classe B :
influência da presença de polímeros redutores de atrito
hidrodinâmico / Rita de Cássia Rossi Figueredo. -- Campi-
nas, [SP : s.n.], 1997.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

1. *Espuma antichama. 2. *Interação polímero-surfa-
tante. 3* Efeito Toms. I. Sabadini, Edvaldo. II. Univer-
sidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III.
Título.

Figueredo, Rita de Cássia Ros-
si

Drenagem de espumas usadas em
incêndios classe B influência
da presença de polímeros redut
T:UNICAMP/F469d

(32558/98)

Agradecimentos

A Prof. Edvaldo; Fabiana; Mário; Regina; Fontana; Eliane; Iveraldo; Prof. Watson; Prof. Marcelo; Prof. Jarbas; Prof. Bertran; Prof^a. Jacinta; Reinaldo; peculiares família e Cláudio; Cris e amigas; Milton Grigolon; Vítor, do Setor de Segurança Industrial da Rhodia; Eduardo Koizumi; Ferreira e José Marcos, do SESIN/REPLAN; PADCT/CNPq; FAEP; Tenente Luís e Capitão Bianchini, do Corpo de Bombeiros de Campinas, pelo apoio!

Resumo

O poli(óxido de etileno), PEO, é um dos mais eficientes polímeros redutores de atrito hidrodinâmico. Sua aplicação em jatos de espuma na extinção de incêndios pode aumentar e, até mesmo, garantir a eficiência do combate.

Para avaliar a viabilidade da aplicação de PEO em espumas de alta estabilidade usadas em incêndios da classe B (líquidos inflamáveis), estudou-se o efeito do polímero sobre a estabilidade da espuma através de medidas do tempo de vida da estrutura, em processo de drenagem isotérmica. As espumas foram produzidas, ao longo de uma coluna de vidro termostatizada, por borbulhamento de solução aquosa do extrato gerador. Soluções de diferentes concentrações de extrato e de PEO, de diversas massas moleculares, foram utilizadas. Observou-se que o PEO exerce efeito estabilizador sobre a espuma, na faixa de temperatura medida (25° a 40°C), e que este efeito tende a ser minimizado em temperaturas mais altas. A estabilização da espuma é favorecida pelo aumento da massa molecular e da concentração do polímero. A presença de moléculas de PEO na espuma altera as propriedades superficiais dos filmes e o balanço de forças (eletrostáticas, moleculares, estéricas) que atuam sobre eles. Vibrações de natureza mecânica e térmica e variações na umidade do ar, entre outros fatores, influenciavam o processo de drenagem e foram controladas. Análises por fluorescência de raio-x e espectroscopias UV-vis e IV revelaram que o surfatante presente no extrato apresenta cadeia carbônica fluorada e natureza monoaniônica (grupo benzenossulfonato). As soluções do extrato foram caracterizadas por medidas de viscosidade e determinação da cmc.

Do ponto de vista prático, o fato mais importante verificado nesse estudo foi que a presença de PEO não torna a espuma instável. Interações entre as moléculas do polímero e de surfatante provavelmente contribuem para o aumento do tempo de vida observado, através de fatores como a repulsão estérica provocada por moléculas de PEO nos filmes da espuma.

Abstract

Poly(ethylene oxide) , PEO, is one of the most efficient drag reducing polymers. Its application in foam jets for fire-fighting can improve and even assure the fighting efficiency.

In order to evaluate the viability of the application of PEO in foams of high stability used in class B fires (inflammable liquids), the effect of the polymer on the stability of foams was studied through measurements of the structure lifetime, in process of isothermic drainage. Foams were produced in a thermostated glass column by bubbling an aqueous solution of the generator extract. Solutions of different concentrations of extract and PEO, of different molecular weight, were used. It was observed that PEO has a stabilising effect on the foam in the temperature range studied (25° a 40°C), and that the effect is prone to be minimised in higher temperatures. The stabilisation of the foam was found to be favoured by increasing polymer concentration and molecular weight. The presence of PEO molecules modifies superficial properties of foam films and the film disjoining pressure (electrostatic, molecular and steric forces). Among other factors, mechanical and thermal vibrations and variations in air humidity influenced the drainage process and were controlled. Analyses by X-rays fluorescence and UV-vis and IR spectroscopies revealed that the surfactant present in the extract has fluorinated carbon chain and monoanionic nature (benzenosulfonate group). Solutions of the extract were characterised by viscometry and determination of cmc.

From the practical standpoint, the main fact noticed in this study was that the presence of PEO does not cause the foam to become unstable. Interactions between polymer and surfactant molecules probably contribute for the increase in the lifetime observed, by means of factors like sterical repulsions provoked by the molecules of PEO in the foam films.

Índice

1. Introdução	
1.1. Objetivos	1
1.2. Redução de atrito hidrodinâmico	2
1.3. Ciência de espumas	6
1.4. Espumas usadas em combate a incêndios	14
2. Parte Experimental	
2.1. Desenvolvimento do sistema	19
2.2. Produção da espuma	20
2.3. Drenagem isotérmica	21
2.4. Fator de expansão	22
2.5. Caracterização do extrato gerador	22
3. Resultados e Discussão	
3.1. Caracterização do extrato gerador	24
3.2. Fator de expansão	31
3.3. Desenvolvimento do sistema	31
3.4. Drenagem isotérmica	34
4. Conclusão	47
Apêndices	48
Referências Bibliográficas	57

1- Introdução

1.1- Objetivos

Espumas de alta estabilidade têm sido frequentemente empregadas na prevenção e na extinção de incêndios. Como o volume aplicado e a velocidade de espalhamento pela superfície em chamas são fatores que afetam a eficácia do combate, pois devem compensar a destruição da espuma pela alta temperatura das chamas, a adição de um polímero redutor de atrito hidrodinâmico nos jatos do agente extintor pode melhorar consideravelmente seu desempenho.

O poli(óxido de etileno), PEO, um dos mais eficientes polímeros redutores de atrito, pode produzir redução de até 80% na resistência friccional da água sob fluxo turbulento, diminuindo significativamente a energia necessária para um certo processo. Aplicado em jatos, como na extinção de incêndios, pode trazer benefícios como obtenção de maior fluxo de água, alcance maior do jato e obtenção do mesmo fluxo com mangueiras de diâmetro menor que o padrão, permitindo maior flexibilidade na aplicação.

Na extinção de incêndios por jatos de espumas, o efeito pode ser obtido pela adição de PEO no fluxo de água que precede a formação da espuma. Mas a viabilidade da aplicação do polímero depende da influência que ele possa exercer sobre a espuma pois, desestabilizando-a, não haveria vantagem em seu emprego. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do PEO na estabilidade de espumas usadas para extinção de incêndios em líquidos inflamáveis e compreender os resultados com base nos modelos usuais da ciência de espumas.

1.2 - Redução de atrito hidrodinâmico

Sob certas condições de fluxo, soluções diluídas de polímeros de elevada massa molecular apresentam menor resistência hidrodinâmica do que o solvente puro, resultando em menor dissipação de energia no fluxo¹⁻⁴. O fenômeno é denominado Efeito Toms, em homenagem a B. A. Toms, que o descobriu em 1948 ao estudar poli(metilmetacrilato) em monoclorobenzeno.

A importância da descoberta do fenômeno somente foi reconhecida na década de 60 e, desde então, tem despertado grande interesse científico e comercial⁵⁻⁷, pois a presença de redutores de atrito produz uma significativa redução na energia necessária para um certo processo. A redução de atrito hidrodinâmico tem sido verificada em diversos sistemas solvente/aditivo quando estão sob fluxo turbulento, incluindo soluções poliméricas diluídas, surfatantes e sistemas micelares, e suspensões de partículas insolúveis, como fibras. O uso desses aditivos está potencialmente voltado para processos que envolvem bombeamento, devido ao aumento da capacidade de fluxo, como irrigação, oleodutos e combate a incêndios, e deslizamentos em superfície e interior de líquidos, com aplicação em navios e submarinos; neste caso, o polímero, aplicado na superfície dos objetos, difunde-se para o líquido durante seu movimento e provoca um deslizamento mais rápido. Estudos visando a aplicação de agentes redutores no fluxo sanguíneo, para tratamento e prevenção de artérias bloqueadas e doenças circulatórias, também tem sido desenvolvidos.

As soluções poliméricas constituem o sistema mais amplamente estudado e empregado e, basicamente, qualquer polímero solúvel de alta massa molecular (acima de 10^5) ou capaz de formar agregados de alta massa molecular produz redução na resistência friccional. Poli(acrilamida), PEO, poli(isobutileno), poli(estireno), polímeros naturais, como goma guar e DNA, e biopolímeros modificados, como carboximetilcelulose e hidroxietilcelulose, são alguns dos polímeros estudados^{8,9}.

Em um sistema polímero/solvente, a obtenção da máxima redução de atrito no fluido está relacionada a uma combinação específica de condições de fluxo (taxa de fluxo, geometria e material do aparelho de teste) e de concentração e massa molecular do polímero (Figura 1). Os polímeros mais eficientes apresentam moléculas flexíveis e lineares e estão presentes em concentrações muito baixas (dezenas de ppm). Entre eles, o PEO é o mais estudado e aplicado, reduzindo entre 70-80% o atrito hidrodinâmico⁴. Ele é constituído por uma estrutura molecular não-iônica com unidades $-CH_2-CH_2-O-$, com boa solubilidade tanto em água com em solventes orgânicos. Polímeros ramificados,

copolímeros, moléculas simples e polímeros em maus solventes também são capazes de provocar reduções de atrito.

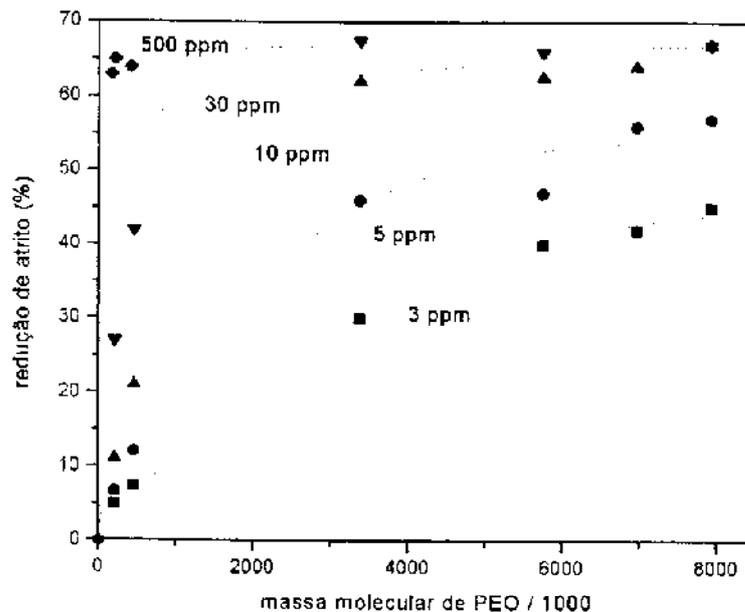


Figura 1: Redução friccional em soluções aquosas de poli(óxido de etileno), para uma certa condição de fluxo⁴. A redução de atrito foi obtida através da medida relativa da queda de pressão para a solução e para a água ao longo do tubo.

Parâmetros moleculares, como massa molecular, raio de giração, volume hidrodinâmico e rigidez da cadeia, e agregação e interações entre moléculas do polímero e do solvente afetam a eficiência da redução de resistência friccional provocada pela macromolécula^{7,9}. Esse fato é reconhecido e considerado em diversos modelos propostos, mas os mecanismos envolvidos ainda não são totalmente compreendidos. A presença das moléculas do polímero também afeta outras propriedades relacionadas ao fluxo, como cavitação⁵, transferência de calor e de massa¹⁰, turbulência¹¹ e a própria estrutura de um jato (Figura 2).

Acredita-se que a extensão macromolecular esteja envolvida na redução do atrito. As macromoléculas, sob forma espiralizada e compactada quando a solução está em repouso, tornam-se alongadas pelas forças de cisalhamento provocadas pelo líquido em turbulência. Um dos modelos sugere que as cadeias do polímero, sob fluxo turbulento, sofrem uma alongação e interagem fortemente entre si, produzindo aumento da

viscosidade, ζ_{turb} , equação 1, o qual reduz a formação de estruturas de turbulência responsáveis pela dissipação de energia do fluxo:

$$\zeta_{\text{turb}} \cong 0,05 \alpha^3 N_A a^3 N^2 C / M_a \quad (1)$$

onde N_A é o número de Avogadro, M_a é a massa molecular da unidade de repetição, a é o comprimento de uma unidade de repetição, α é a razão entre o comprimento da cadeia em uma dada situação de fluxo e o seu comprimento quando está totalmente estendida, C é a concentração do polímero e N é o número de unidades monoméricas.

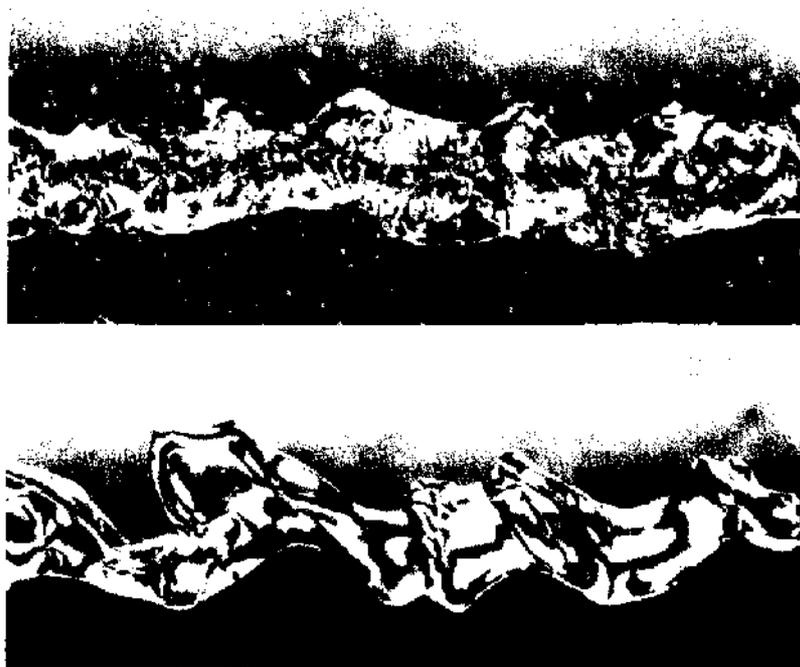


Figura 2 : Adição de polímero redutor de atrito em jatos. O jato superior contém somente água e em sua estrutura são verificadas gotículas de água e bolhas de ar; o jato inferior, com solução aquosa contendo 200 ppm de PEO de alta massa molecular, apresenta menos turbulência e transparência mais vítrea⁶.

Um dos modelos de maior sucesso baseados na mudança do balanço de energia do fluxo turbulento pelas macromoléculas prevê que a redução de atrito será mais eficaz se a macromolécula conseguir dissipar a energia dos vórtices formados no fluido em turbulência, ou seja, dependerá da capacidade que a macromolécula apresenta em

armazenar energia. A equação 2 apresenta a quantidade de energia armazenada por metro (w):

$$w = (CRT/2M) \sum_{i=1 \rightarrow N} \ln[1+(\gamma\tau_i)^2] \quad (2)$$

onde R é a constante dos gases, M é a massa molecular do polímero, γ é a taxa de cisalhamento na parede do tubo e τ_i o tempo de relaxamento do i -ésimo modo de deformação da cadeia do polímero.

Estes são apenas dois exemplos dentre o grande número de teorias propostas para explicar o fenômeno, envolvendo conceitos de dinâmica de fluidos, reologia, física e química. A dificuldade em explicar o Efeito Toms, devido à complexidade da turbulência e ao caráter extremamente diluído das soluções poliméricas, tem levado a se considerar que mais de um mecanismo atue na redução do atrito. Muitos aspectos químicos e hidrodinâmicos permanecem desconhecidos e o estudo da redução de atrito hidrodinâmico permanece como um importante tópico a ser pesquisado.

1.3 - Ciência de espumas

Em princípio, espumas são sistemas termodinamicamente instáveis que apresentam uma estrutura tridimensional constituída de células gasosas envolvidas por um filme líquido contínuo (Figura 3). Essa estrutura origina-se do agrupamento de bolhas geradas ao se dispersar um gás em um líquido que contenha agentes espumantes, como surfatantes solúveis ou impurezas. Os tensoativos difundem-se na solução em direção à interface gás-líquido formando uma monocamada adsorvida que estabiliza a bolha de gás e retarda sua rápida coalescência. A destruição das bolhas é termodinamicamente favorável pois provoca redução da elevada área superficial da espuma e expansão do gás contido nas células e, conseqüentemente, redução da energia livre da espuma.

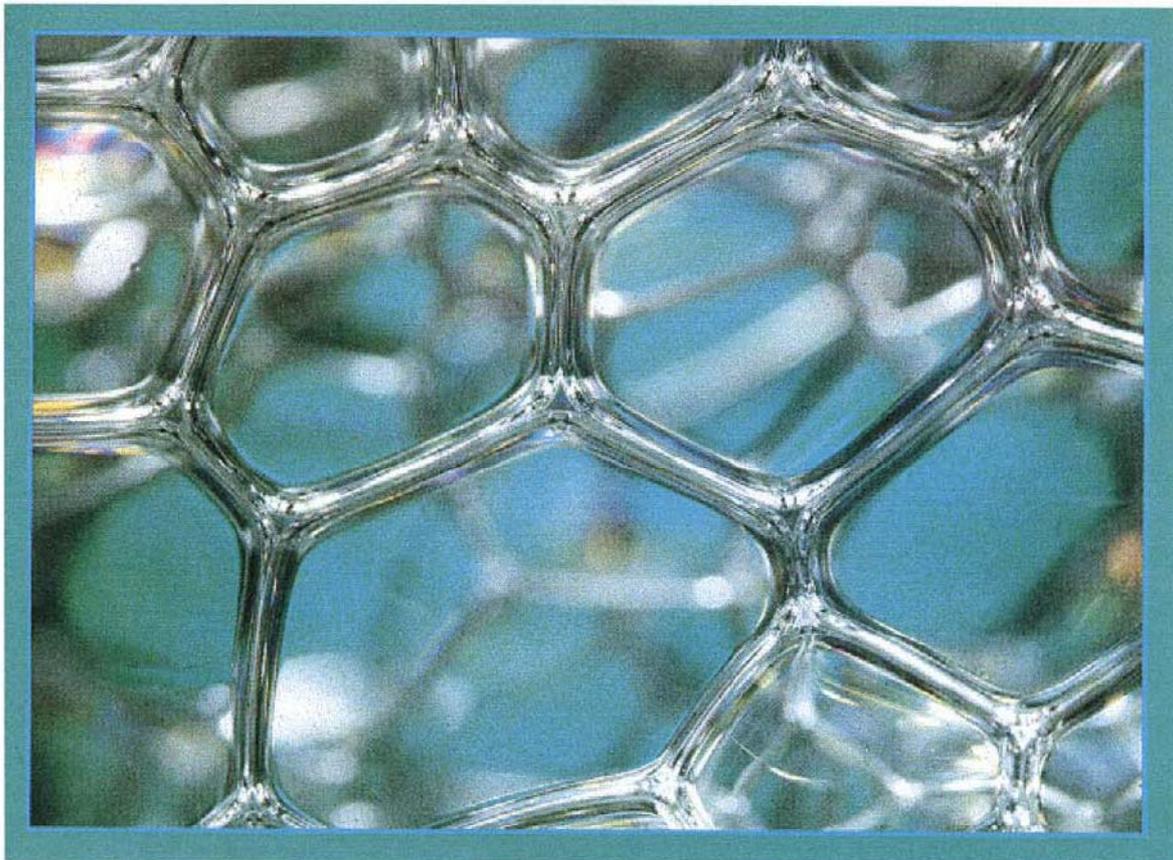


Figura 3: Estrutura de uma espuma¹²

O processo de dispersão do gás pode ser desencadeado por agitação ou batimento do líquido e por borbulhamento do gás no líquido, e influi diretamente sobre as características da espuma. Espumas formam-se também quando há redução de pressão ou aumento de temperatura em soluções supersaturadas de gás. Pelo borbulhamento, é possível estimar o tamanho das células geradas através da dimensão do borbulhador¹³. A uniformidade na distribuição e no tamanho de suas bolhas, grau de dispersidade, está sujeita às irregularidades do dispositivo através do qual o gás é introduzido¹⁴. Entretanto, fatores como velocidade do gás¹⁵ e concentração de tensoativo nas células e, sobretudo, a natureza química dos agentes estabilizantes são significativos na estruturação da espuma¹⁶. Assim como o tamanho da bolha, o volume de espuma formado em relação ao volume de solução utilizado para gerá-la, ou coeficiente de expansão de uma espuma¹⁷, é delimitado pela natureza química do sistema e pelas condições em que é produzido. O coeficiente de expansão é um parâmetro com o qual se pode relacionar intrinsecamente o volume de gás e o de líquido presente na espuma.

A geometria normalmente observada em bolhas de espuma pode ser poliédrica ou esférica. Células esféricas possuem filmes líquidos espessos e são frequentemente vistas no estágio inicial da formação de uma espuma. Conforme o líquido drena, os filmes afinam-se, diminuindo a distância entre as bolhas de gás, as quais adquirem formato poliédrico. Células poliédricas também estão presentes em espumas formadas a partir de líquidos de baixa viscosidade. O modelamento da estrutura de uma espuma tem apresentado controvérsias. Bolhas de espumas típicas são consideradas como dodecaedros pentagonais¹⁸, mas o arranjo das células com essa geometria não preenche todo o espaço. Além disso, espumas reais possuem não só filmes pentagonais mas também hexagonais e tetragonais, e o número médio de filmes que compõem uma célula está próximo a catorze. Alguns pesquisadores¹⁹ consideram o β -tetradecaedro, poliedro formado por quatro superfícies hexagonais, duas tetragonais e oito pentagonais, o modelo que melhor representa as células da espuma.

O arranjo das bolhas geralmente segue as leis postuladas por Plateau, governadas pela tendência à minimização de sua área superficial^{20,21}. Segundo essas leis, três filmes adjacentes se encontram ao longo de uma linha curva com ângulos de 120° entre eles, ou quatro linhas, cada uma formada pela intersecção de três filmes, encontram-se em um ponto, com ângulos de 109°28'16" (ângulo tetraédrico) entre cada par de linhas adjacentes. Quando ocorre a ruptura de um filme da espuma, as bolhas rearranjam-se de modo a manter essa conformação. As colunas de líquido formadas pelo encontro dos filmes, os chamados canais de Plateau, assemelham-se a um triângulo de faces curvas. Esses canais estão interconectados pelos filmes, estruturando a rede que constitui a fase líquida da espuma (Figura 4).

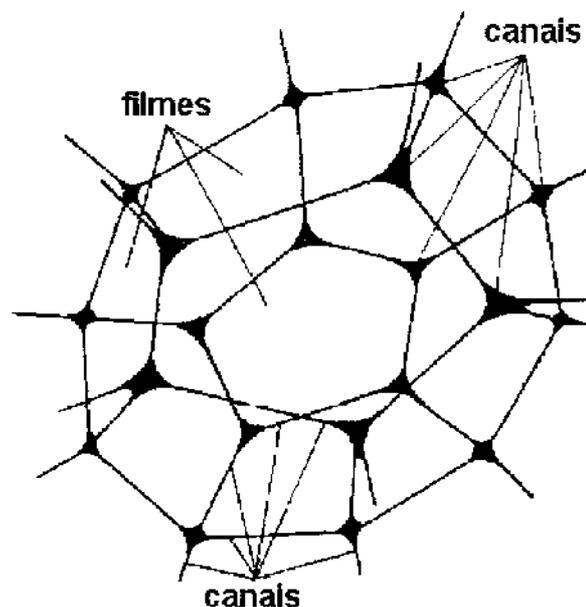


Figura 4: Esquema representativo de uma célula de espuma¹⁷, formada por filmes e canais de Plateau

A partir do momento de formação de uma espuma, três processos podem ocorrer simultaneamente: rearranjo das células, devido à difusão de gás entre as bolhas, drenagem do líquido intralamelar pelos filmes e canais de Plateau, levando ao afinamento do filme, e ruptura da célula²²⁻²⁶. A progressão desses processos determina o tempo de vida da espuma.

As células de uma espuma rearranjam-se com o tempo devido à expansão do gás e à contração dos filmes, sendo através desses eventos que vai diminuindo parte da energia livre da espuma. A expansão do gás ocorre através de ruptura de filmes e difusão entre as bolhas. Estas abrigam gás a diferentes pressões entre elas, conforme a desigualdade nos seus raios de curvatura, e a uma pressão maior do que a pressão atmosférica externa. A transferência de gás por difusão ocorre das células menores, nas quais é maior a pressão do gás aprisionado, para as células adjacentes maiores, resultando em mudanças na distribuição dos tamanhos inicialmente verificada. A espuma pode se tornar monodispersa ou mais polidispersa dependendo da mobilidade dos filmes em relação à rapidez com que o gás expande. A difusão torna-se mais pronunciada quando os filmes atingem espessura de poucas centenas de angstroms e é afetada pela permeabilidade do gás através das lamelas. Quanto maior a polidispersidade da espuma, maior o efeito desse processo.

A drenagem do líquido presente nos filmes e nos canais ocorre, inicialmente, sobretudo pela ação da força gravitacional e por sucção do líquido intralamelar pelos canais. O canal de Plateau desempenha um importante papel na drenagem da espuma, pois essa região, pela curvatura de sua superfície, apresenta grande diferença de pressão entre as fases líquida e gasosa. O líquido é então succionado da região lamelar em direção aos canais, onde há menor pressão local. Com o escoamento do líquido, os filmes afinam até uma espessura crítica a partir da qual interações de van der Waals e propriedades elétricas da superfície, entre outros fatores, passam a governar o processo de afinamento do filme.

Conforme o líquido drena, moléculas do surfatante são carregadas com o fluxo produzindo irregularidade na sua concentração ao longo da superfície. Devido à variação local de tensão superficial, as moléculas difundem-se tentando restabelecer a tensão de equilíbrio, provocando uma força oposta ao fluxo. Essa habilidade do filme de espuma em restaurar deformações locais é resultado do efeito combinado da elasticidade de Gibbs e da elasticidade de Marangoni^{27,28}, efeito este mais superficial. Havendo aumento na tensão superficial causado por estiramento em um ponto do filme, a região contrai-se e em direção a ela avançam as áreas adjacentes para restabelecer a tensão inicial, movimento não só superficial, pois carrega líquido presente entre as interfaces. A elasticidade aumenta a resistência do filme e contribui para que sua espessura seja mantida por mais tempo.

O afinamento do filme pode ser acompanhado através das cores de interferência produzidas pela reflexão da luz incidente (Figura 5). Sucessivas bandas de cores espectrais tornam-se visíveis quando o filme está exposto à luz branca e tem espessura da ordem de 10^4 \AA ^{20,29}. Essas bandas são formadas pela interferência entre o raio luminoso refletido logo após o feixe incidir sobre a superfície frontal e o raio que emerge dessa superfície após ser refratado no filme e refletido pela superfície posterior (Apêndice 1). Todos os comprimentos de onda visíveis contribuem, após sucessivas etapas de interferência construtiva e destrutiva, para a cor e a intensidade do raio refletido em cada ponto do filme, características que serão determinadas pela espessura do filme. Ao se expor o filme à luz monocromática, formam-se bandas monocromáticas e a intensidade do raio refletido pode ser utilizada para se estimar a espessura do filme e sua cinética de afinamento.

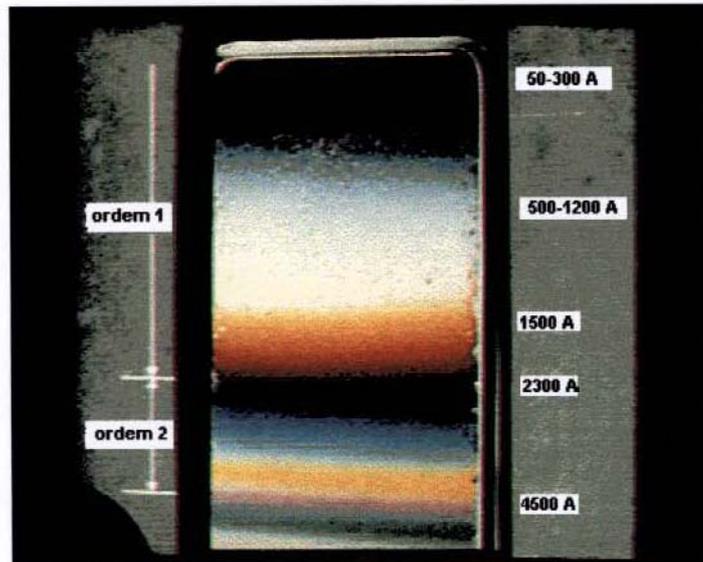


Figura 5: Interferência óptica produzida em um filme vertical de solução de surfatante após um certo período de drenagem²⁰. A escala à esquerda refere-se à ordem do processo interferométrico; à direita, está indicada a espessura do filme (angstroms).

Com o escoamento do líquido, as superfícies ficam mais próximas na parte superior do filme e as bandas de interferência vão se tornando mais espaçadas, enquanto a base do filme, mais espessa, apresenta um número maior de bandas. Quando a distância entre as superfícies está em torno de 300 a 1200 Å, surge na área envolvida uma banda cinza e o filme começa a escurecer. Eventualmente, podem aparecer pequenos pontos cinzas em decorrência de um afinamento irregular. O afinamento do filme pode terminar com sua ruptura ou com o estabelecimento de uma espessura de equilíbrio (menor do que 300 Å) em que as duas superfícies estão paralelas e de dimensão muito menor do que o comprimento de onda da luz visível. Dessa forma, a luz refletida pelas superfícies frontal e posterior do filme é destrutiva para todos os comprimentos de onda visíveis e a sua intensidade é praticamente nula. A banda torna-se negra e aumenta até que o filme fique completamente negro, formando o chamado 'filme negro comum'. Num filme negro, de espessura entre 50 e 250 Å, as duas interfaces estão separadas apenas por poucas camadas de moléculas de água e contraíons^{13,30}. Na Figura 6 está representado um filme negro típico; diversos tipos de filmes podem ser formados, dependendo da polaridade, carga e estrutura molecular do composto adsorvido. Alguns filmes sofrem um afinamento posterior até uma espessura crítica, atingindo o estágio do 'filme negro de Newton'. Sua dimensão está em torno de 30-50 Å, correspondente ao

comprimento das duas cadeias moleculares que compõem, longitudinalmente, as monocamadas^{20,30}.

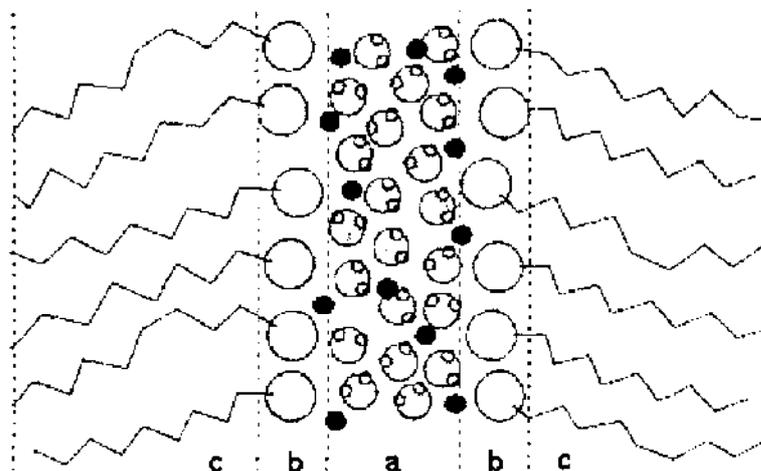


Figura 6: Representação idealizada da estrutura de um filme negro típico³⁰, constituído de moléculas de água e contraíons (a) e monocamadas de surfatante: grupo hidrofílico (b); cadeia carbônica (c).

Teorias mais recentes consideram que as interfaces não permanecem planares durante o afinamento, mas adquirem um perfil oscilatório (Apêndice 2). A amplitude das oscilações nas interfaces cresce próximo à espessura crítica, aumentando a velocidade com que as superfícies vão se aproximando^{31,32}. Essa característica é de considerável importância uma vez que a espessura crítica é determinada essencialmente pela velocidade de afinamento próxima a ela.

Na fase de filme negro, as deformações superficiais começam a crescer e as forças no filme tornam-se mais importantes. Derjaguin definiu o balanço de forças que atuam no filme e o qual determina sua estabilidade como pressão de ruptura^{17,32}. Esse conceito envolve forças repulsivas eletrostáticas, devido à existência de duplas camadas elétricas nas suas superfícies, e, opondo-se a elas, forças atrativas de van der Waals (Apêndice 3). Enquanto a repulsão eletrostática tende a manter o filme, evitando que as atmosferas iônicas das interfaces sobreponham-se e impedindo o colapso, as forças de dispersão fazem com que as moléculas sejam atraídas para regiões mais espessas do filme, provocando a aproximação das duas superfícies e a ruptura da lamela. Em monocamadas formadas por moléculas não-iônicas, apenas forças repulsivas de natureza não-eletrostática, como forças estéricas, contribuem para a repulsão mútua entre as interfaces, e a pressão de ruptura perde seu efeito estabilizador.

Um estado metaestável é atingido com o equilíbrio entre a componente eletrostática e a componente molecular da pressão de ruptura, mas perturbações térmicas e mecânicas no filme podem acelerar sua ruptura. Segue-se, à ruptura do filme, a coalescência das bolhas adjacentes, e quanto mais rápidas as alterações na espuma, menor sua estabilidade, ou seja, menor a resistência da lamela à diminuição da área interfacial da estrutura.

Como resultado da drenagem, o grau de dispersidade, a área interfacial e a concentração de surfatante nas células são funções de sua posição na espuma, pois cada seção transversal apresenta células em estágios diversos de drenagem. A ruptura de filmes provoca redistribuição de surfatante nas células vizinhas e mudança na distribuição das células; a diminuição na espessura dos filmes e canais e o consequente aumento na pressão capilar provocam uma maior taxa de drenagem; as células inferiores possuem maior volume de líquido intralamelar; o líquido resultante da drenagem tende a restituir a solução geradora da espuma, mas possui surfatante em concentração maior do que na solução inicial, pelos efeitos de evaporação, e menor em relação aos filmes, onde constantemente sofre alterações.

Um bom critério para a avaliação da estabilidade da espuma é a medida do tempo em que ocorre algum evento, como o tempo decorrido desde a formação até a ruptura total das bolhas²³. Obtém-se, neste caso, o tempo de vida da espuma, determinado por dois processos que são o afinamento e o colapso dos filmes. Soluções diversas podem formar espumas cujo tempo de vida pode ser de apenas alguns segundos ou de até centenas de meses. A evolução dos processos vai depender da natureza química do agente espumante, considerando-se que seu papel consiste basicamente em estabilizar os filmes de espuma, e do controle de efeitos externos.

Diversos fatores exercem influência direta sobre a estabilidade da espuma. A viscosidade do líquido presente nas bolhas contribui ao retardamento de qualquer tipo de movimento no filme e impõe resistência mecânica a ele. Com um escoamento mais lento, a velocidade de drenagem é alterada principalmente nos momentos iniciais após a formação da espuma. É desde esse momento que os efeitos Marangoni e Gibbs participam da estruturação dos filmes. Deformações na superfície que levam a um gradiente de tensão superficial, mesmo em filmes negros, fortalecem o filme permitindo que ele resista aos distúrbios locais.

Um filme de espuma pode ser desestabilizado se exposto a flutuações térmicas³²⁻³⁴, sob redução de temperatura, sua elasticidade pode ser reduzida, enquanto a elevação de temperatura pode provocar dessorção do agente espumante da interface e diminuição da viscosidade e da resistência superficial. A uma temperatura mais elevada, a evaporação

da água é acelerada, estimulando a desidratação do filme e induzindo, para compensar a diminuição da tensão superficial resultante, o seu estiramento e a aproximação das camadas de adsorção. A sobreposição das interfaces é um processo entropicamente desfavorável, que exerce papel desestabilizador sobre o filme e leva ao colapso³⁶. A hidratação das interfaces retarda a interpenetração das moléculas adsorvidas, mantendo a espessura do filme. Pela presença de eletrólitos ou aditivos, as forças de estabilização nos filmes de espuma também são modificadas²⁷. A introdução de eletrólitos provoca compactação da camada elétrica difusa, diminuindo a magnitude da componente eletrostática da pressão de ruptura. A espessura de equilíbrio diminui gradualmente conforme a concentração de eletrólito aumenta³⁰. Distúrbios mecânicos, como correntes de ar, vibrações e choques, expõem os filmes da espuma a sofrerem antecipadamente a ruptura em relação ao que se processaria com riscos externos controlados. Variações rápidas de pressão e espalhamento de agentes sobre o filme que arrastam a solução intralamelar podem provocar um afinamento rápido até a espessura crítica, aumentando a probabilidade da ruptura.

O tempo de vida da espuma e sua estabilidade são determinados por diversos fatores; sua existência depende, basicamente, da natureza do agente espumante, da composição relativa de todos os componentes presentes no filme e das condições a que a espuma está submetida.

1.4 - Espumas em extinção de incêndios

A água foi o primeiro agente aplicado no controle de incêndios, sendo o mais utilizado até hoje. Mas o desenvolvimento industrial e o surgimento de materiais combustíveis, como plásticos, produtos químicos e derivados de petróleo, tornou extremamente necessário o emprego de aditivos que melhorassem suas características. Desde a substituição do óleo de baleia por querosene na iluminação e, com ela, a necessidade de grandes reservatórios de querosene, novos processos de combate tornaram-se necessários³⁶. A água, mais densa do que os combustíveis líquidos derivados de petróleo, deposita-se no fundo do reservatório, sem eficiência para atuar sobre a superfície em chamas. Além disso, os jatos de água chegavam a provocar transbordamento do combustível.

Espumas formadas com soluções aquosas passaram a ser desenvolvidas a fim de se contornar algumas limitações apresentadas pela água. A alta tensão superficial da água dificulta a molhabilidade da superfície em chama e a penetração no material, e sua baixa viscosidade provoca escoamento rápido pelas superfícies, dificultando a atuação da água sobre elas, principalmente as verticais. As espumas foram desenvolvidas para se obter melhor aderência ao material em chamas, produzindo um recobrimento contínuo sobre ele. Como apresentam baixa densidade, espalham-se sobre a superfície do material em combustão, abafando-a e isolando-a do contato com o oxigênio atmosférico. Também exercem efeito refrigerador através do líquido drenado, e que está associado às propriedades que fazem da água um material de combate a incêndio. Basicamente, a eficiência da água como agente extintor se deve ao seu calor de vaporização ($40,66 \text{ kJ.mol}^{-1}$), que remove calor do processo de combustão, provocando resfriamento do material, e à diminuição da concentração de oxigênio pelo vapor que se forma, cujo volume é, a 100°C , aproximadamente 1700 vezes maior do que o da água líquida.

No início do século, as espumas químicas^{37,38} passaram a ser largamente utilizadas. Elas são formadas com a liberação de dióxido de carbono pela reação entre sulfato de alumínio e bicarbonato de sódio em solução aquosa, que contém proteínas hidrolisadas como agentes espumantes. São espumas espessas, viscosas e resistentes ao calor, mas espalham-se lentamente, tem baixo poder de extinção e provocam corrosão. Atualmente, com o desenvolvimento das espumas mecânicas, mais econômicas e de aplicabilidade mais fácil, as espumas químicas tornaram-se obsoletas e o seu uso está tornando-se cada vez mais restrito a extintores portáteis.

As espumas mecânicas³⁶⁻⁴⁰ são geradas através da introdução de ar, por ação mecânica, em soluções contendo agentes espumantes específicos. Essas soluções são preparadas a partir de concentrados chamados 'líquidos geradores de espuma' (LGE). Diferentes LGE foram formulados visando-se obter espumas tanto para emprego geral como para proteções específicas, de acordo com a classe do incêndio, como as protéicas, fluoroprotéicas, formadoras de filme aquoso, resistentes ao álcool e de alta expansão.

Segundo a NFPA (National Fire Protection Association), os incêndios são classificados em quatro categorias, conforme a natureza do material comburente^{40,41}: à classe A pertencem os incêndios nos chamados 'combustíveis comuns', como madeira, tecido, papel, borracha, plásticos e carvão, sendo o resfriamento de primordial importância para a extinção do fogo; incêndios classe B são os que envolvem líquidos inflamáveis, gases e graxas, onde o abafamento é essencial; classe C refere-se a incêndio em material elétrico, cuja extinção deve ser feita com um agente não condutor (como nitrogênio e cloreto de sódio), e os incêndios classe D envolvem metais, como magnésio, titânio, zircônio, sódio e potássio, podendo ser empregados cloreto de sódio, areia seca e grafite em pó como agentes extintores, entre outros.

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 na Inglaterra. Os concentrados protéicos são formulados com derivados de digestão química e hidrólise de proteínas naturais, como as encontradas em soja e chifres e cascos de boi, que proporcionam à espuma elasticidade, resistência mecânica e melhor hidratação. 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. A espuma resultante é densa, viscosa, altamente estável, mas a velocidade de espalhamento e de extinção são baixas. Além disso, não são compatíveis com pó químico e possuem pequeno tempo de vida em estoque e alto grau de sedimentação.

O desenvolvimento de uma espuma de base protéica com maior capacidade de extinção e compatível com o pó químico, específica para aplicação em derivados de petróleo, ocorreu principalmente na Inglaterra em 1965. Os concentrados fluoroprotéicos, de formulação semelhante ao extrato de proteína, contém surfatantes fluorados que melhoram a fluidez da espuma e a resistência à temperatura, propriedades que aumentam a velocidade de extinção do incêndio.

A mais versátil espuma para extinção em líquidos inflamáveis foi desenvolvida em 1962, pela marinha americana, a partir de surfatantes fluorados sintéticos, devido às limitações das espumas de base protéica. Os concentrados, conhecidos como AFFF ('aqueous form-film-foam'), produzem espumas que formam um fino filme aquoso sobre a superfície em chamas e que se espalha sobre regiões não totalmente recobertas pela

espuma. Como em outras espumas, seu mecanismo de extinção consiste em evitar o contato do oxigênio do ar com o combustível e a liberação de vapores inflamáveis; a presença do filme aquoso ajuda no resfriamento do combustível e na supressão dos vapores, prevenindo a reignição do material. Menos viscosas, estas espumas apresentam maior fluidez e alta velocidade de extinção, e sua eficiência permite redução na quantidade de água, equipamentos e extrato utilizada. As espumas AFFF são compatíveis com o pó químico e também podem ser aplicadas em incêndios classe A pois a baixa tensão superficial do líquido drenado possibilita a umectação do material incendiado, penetrando sob as superfícies expostas e extinguindo os focos de fogo.

Concentrados AFFF resistentes a álcool foram formulados a partir da adição de um polissacarídeo que produz uma membrana polimérica conforme a espuma drena e que protege o filme aquoso e a espuma da destruição pelo solvente polar, resultando em maior tempo de resistência à reignição do combustível. Também são eficientes no combate a incêndios envolvendo derivados de petróleo. LGE protéicos e fluoroprotéicos para aplicação em incêndios envolvendo solventes polares, apesar de formarem espumas altamente estáveis, não são muito eficientes em função de sua baixa fluidez, característica que dificulta seu espalhamento.

Em incêndios em ambientes fechados e de difícil acesso, como minas de carvão, são utilizadas espumas de alta expansão, também formadas por tensoativos sintéticos. Apresentam coeficiente de expansão entre 200 e 1000, enquanto em espumas de média expansão (como as AFFF), o coeficiente é de 20 a 100. Elas podem ser aplicadas tanto em incêndios classe A como classe B e seu uso tem sido restrito a áreas fechadas, pois são espumas de densidade baixa e sua eficácia pode ser comprometida pelas condições climáticas. São apropriadas para provocar inundações, mas cuidados devem ser tomados quando estão envolvidos ambientes pequenos, pois o ar proveniente da espuma pode elevar a concentração de oxigênio e, caso a mistura com o vapor combustível exceda a concentração limite para ignição, pode inevitavelmente provocar uma explosão.

A produção da espuma mecânica é realizada em dois estágios, que são proporcionamento e formação. Durante o proporcionamento, o extrato é introduzido no fluxo de água com dosagem controlada. Concentrados AFFF são geralmente aplicados a 3% (massa de LGE/volume de água) para incêndios em hidrocarbonetos e 6% para solventes polares. A formação da espuma ocorre apenas no estágio final, quando ocorre a introdução de ar no esguicho lançador. Diferentes equipamentos hidráulicos são utilizados na produção da espuma, de acordo com as condições do combate, e a maior parte deles apresenta tanto a introdução do LGE como a do ar ocorrendo através de simples tubos Venturi, que provocam sua sucção para o fluxo de linha^{42,43} (Figura 7). Segue-se então a aplicação da espuma, que deve ser suave e feita sobre anteparos para minimizar a perda

pelas chamas, a uma velocidade própria para cada caso; segundo normas como ABNT e NFPA, a taxa de aplicação mínima recomendada sobre a área atingida está em torno de $4.1 \text{ Lmin}^{-1}\text{m}^{-2}$ em hidrocarbonetos e $6.9 \text{ Lmin}^{-1}\text{m}^{-2}$ em solventes polares.

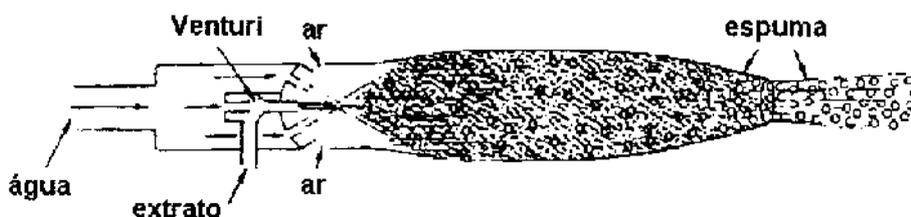


Figura 7: Produção de espuma para extinção de incêndios

Incêndio na Replan⁴⁴

O incêndio ocorrido na Refinaria do Planalto da Petrobrás, Replan, em 8 de janeiro de 1993, foi o maior incêndio já ocorrido em refinarias de petróleo no Brasil (Figura 8). Um tanque que possuía 15 milhões de litros de óleo diesel, sua capacidade máxima, foi atingido por um raio que provocou a ignição da mistura de gases inflamável nele contida e, imediatamente, uma explosão seguida de incêndio.

A eficiência do combate de um incêndio de tais proporções é de extrema importância. As chamas atingiram uma área de 4300 m^2 , com labaredas de mais de 40 m de altura, produzindo fumaça que apresentava mais de 50 km de extensão. O grande risco inicial era de que o fogo se alastrasse e atingisse os tanques vizinhos, provocando um prejuízo incalculável e representando uma ameaça ao ambiente. Por essa razão, os tanques de armazenamento são projetados para que, com a explosão, o teto possa ser facilmente ejetado, evitando o rompimento da parede e o consequente vazamento do combustível. Além disso, possuem uma válvula que faz a equalização da pressão no interior do tanque e são aterrados de forma a evitar riscos de explosão por descargas elétricas. Em determinadas condições normais de operação, o interior do tanque, principalmente na região da válvula, apresenta a mistura gasosa composta por ar e vapor combustível com concentração próxima à ignição. A válvula deve bloquear a propagação da chama no caso de uma eventual ignição. No acidente ocorrido, é possível que o mecanismo de segurança tenha falhado.

Na parte superior lateral de um tanque normalmente há um sistema de câmaras de espuma, as quais permitem seu lançamento de forma mais eficiente no interior do tanque. Entretanto, o combate com as câmaras não foi efetuado porque a explosão projetou o teto

do tanque sobre uma delas, inutilizando-a e comprometendo todo o sistema. Bombeiros da Replan iniciaram, então, a extinção do fogo que atingia as bacias de contenção com aplicação de jatos de espuma (AFFF) e o resfriamento do tanque atingido e dos adjacentes utilizando jatos de água, enquanto estratégias de combate eram definidas pelos técnicos da Replan, em colaboração com o Corpo de Bombeiros de Campinas e o PAM (Plano de Auxílio Mútuo de Paulínia). Isolado o risco, foi feita a primeira tentativa de extinção do fogo, sem sucesso, com 6 canhões de lançamento de espuma convergindo ao centro do tanque. Na segunda tentativa, com os canhões mais próximos ao tanque, o incêndio foi apagado em apenas 45 minutos. No total, foram 12 horas para o controle e a extinção do fogo, sendo consumidos 4 milhões de litros de óleo diesel e gastos 37 mil litros de LGE, num prejuízo total de cerca de US\$ 1.900.000,00, entre diesel consumido, combate ao fogo e reparo dos equipamentos. Cerca de 100 bombeiros, civis e militares, mobilizaram-se para conter esse incêndio.

Com esse relato, expõe-se a complexidade envolvida no controle de um incêndio e a importância da eficiência do combate ao restringir a extensão dos danos provocados.



Figura 8: Maior incêndio ocorrido no Brasil em reservatórios de combustível (Replan, janeiro de 1993). Cortesia SESIN/REPLAN.

2- Parte Experimental

2.1. DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA

Considerável parte do estudo foi dedicada ao desenvolvimento de um sistema e à determinação de parâmetros adequados para se avaliar a estabilidade da espuma antichama. Dois sistemas iniciais, A e B, nos quais a espuma era formada por borbulhamento de solução aquosa do extrato, foram construídos com o propósito de medir o fator de expansão da espuma e estudar sua drenagem, mas não apresentaram resultados satisfatórios.

O sistema A consistia em um conjunto de vidro¹³ formado por um balão de 500 mL e uma coluna (58 cm de altura; 2,5 cm de diâmetro) soldada a ele, ao longo da qual a espuma era gerada. O borbulhamento de N₂ era feito através de uma abertura no corpo do balão que se estendia até a solução na forma de um pequeno tubo com extremidade esférica perfurada. Problemas com o processo de borbulhamento e a reprodutibilidade na obtenção da espuma tornaram inviável o estudo com esse sistema.

O sistema B era constituído de uma peça de teflon modelada de forma a permitir uma distribuição uniforme do gás pela solução contida em seu interior. A espuma era gerada ao longo de um tubo de vidro (1,5 m de comprimento; 2,3 cm de diâmetro) encaixado no centro da peça, com fluxo de N₂ controlado por fluxômetro (MLW, LD100). Esse sistema apresentou-se ineficiente devido à impossibilidade de obter uniformidade na formação da espuma.

Um terceiro sistema (C) foi construído em banho termostático ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, Ética, 521). A espuma, gerada através de borbulhamento de solução contida num balão, estendia-se pela coluna interna de um condensador liso de destilação. Após vários estudos e algumas modificações, as quais serão posteriormente discutidas e originaram os sistemas D,E,F e G, obteve-se a configuração final, ou sistema H (Figura 9):

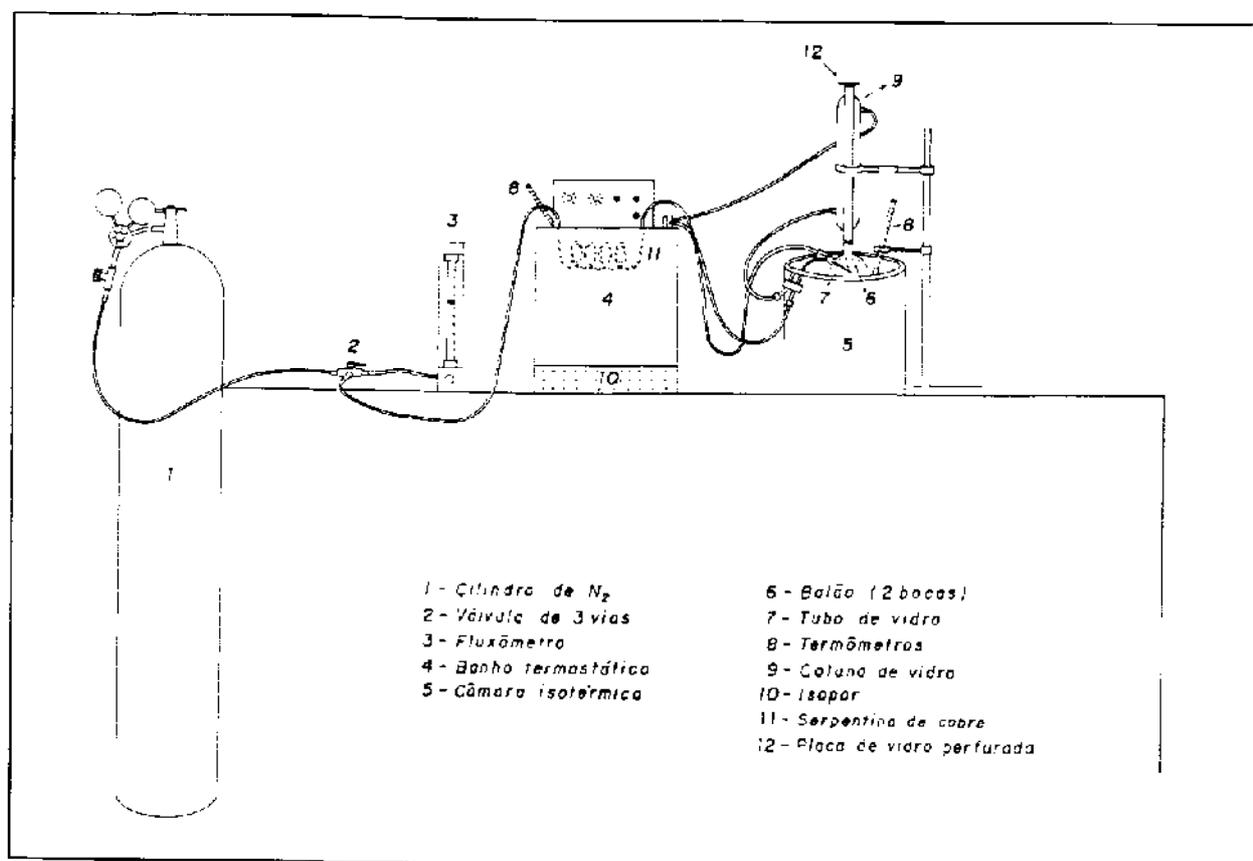


Figura 9: Representação esquemática do sistema construído para o estudo da drenagem isotérmica das espumas (sistema H).

2.2. PRODUÇÃO DA ESPUMA

Termostatizado o sistema, a espuma foi então preparada borbulhando-se 250 mL de solução aquosa de extrato gerador AFFF/ARC (Resmat-Parsch), com fluxo de N_2 constante ($180 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), até o preenchimento uniforme da coluna de vidro pela espuma. Cessado o fluxo de gás, o volume inicial da espuma foi descartado com o auxílio de um tubo adaptado à extremidade superior da coluna, substituído logo em seguida por uma placa de vidro perfurada. Espumas com polímero redutor de atrito foram geradas a partir de soluções do extrato (ARC) contendo PEO (Aldrich).

A cada produção de espuma, a coluna de vidro era previamente lavada seguindo-se um procedimento padronizado: 3 minutos em água corrente, 15 min em ácido nítrico, para retirar resíduos de espuma, 20 min em água corrente, para eliminação do ácido, e 2 min em água destilada, sendo então levada à estufa (90° C) por 30 min.

O extrato gerador, líquido altamente viscoso, foi homogeneizado e separado em pequenos frascos para garantir o controle de sua uniformidade.

2.3. DRENAGEM ISOTÉRMICA DA ESPUMA

As medidas foram feitas cronometrando-se o tempo de vida da espuma ao longo da coluna, num volume constante, até a coalescência completa das bolhas. Para cada estudo, foram realizadas medidas no mínimo em duplicata (com algumas exceções), chegando-se a até seis replicatas.

2.3.1. SISTEMAS D,E, H

Estudou-se espumas geradas a partir de soluções 2% (massa/volume) de ARC e de soluções do extrato contendo 120 ppm de PEO (M_m 900.000), a diferentes temperaturas.

2.3.2. SISTEMA H

2.3.2.a. Estudo do tamanho da célula de espuma

Foram feitos testes, a diferentes temperaturas, com três tipos de borbulhadores: tubo de vidro com extremidade aberta (diâmetro interno de 6 mm), tubo com esfera de vidro perfurada (orifícios de 1mm) e tubo com placa de vidro sinterizado (3g).

2.3.2.b. Influência da concentração do agente espumante

Para esse estudo, foram geradas espumas a partir de soluções 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 % de ARC, a 40° C .

2.3.2.c. Efeito da variação na concentração de PEO

As medidas foram feitas com soluções 4% de ARC contendo 60, 120, 200 e 300 ppm de PEO (M_m 900.000), a 40° C.

2.3.2.d. Efeito da massa molecular do polímero

O efeito foi estudado com soluções 4% de ARC contendo 120 ppm de PEO, a 40°C. Foram utilizados PEO de massas moleculares 20.000, 100.000, 900.000, 4.000.000 e 8.000.000.

2.4. FATOR DE EXPANSÃO

Espumas produzidas por batimento de solução de ARC, em proveta (100 mL), foram usadas para avaliação do efeito do PEO sobre o fator de expansão da espuma. Utilizou-se soluções 2% de ARC, 4%, 2% contendo 120 ppm de PEO e 4% contendo 200 ppm de PEO (M_m 900.000), a temperatura ambiente.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO GERADOR DE ESPUMA

2.5.1. ESTUDO DA NATUREZA QUÍMICA DO AGENTE ESPUMANTE

Foram analisadas amostras do extrato de dois fabricantes: AFFF/ARC (Resmat-Parsch, lote 152) e AFFF/ATC (3M, lote 3002), fornecidos pelo setor de segurança industrial da Rhodia. Como o produto se encontra na forma de gel, foi feita liofilização das amostras (Liofilizador Edwards 25 KR), obtendo-se o material isento de água para estudos quantitativos.

2.5.1.a. Fluorescência de raio-X

As medidas foram feitas com amostras liofilizadas de ARC e ATC, em aparelho Spectracer Tracor 5000 .

2.5.1.b. Espectroscopia UV-vis

Medidas de absorvância no UV-vis (Espectrofotômetro HP 8452 A) foram obtidas para a construção de curvas de calibração de amostras liofilizadas de ARC e ATC e correlação das concentrações das soluções determinadas em relação ao material concentrado (%) e à massa de sólidos ($g.L^{-1}$).

2.5.1.c. Espectroscopia IV

Amostras liofilizadas de ARC e ATC foram analisadas em nujol e pastilhas de KBr, em Espectrofotômetro FTIR 1600 Perkin Elmer.

2.5.1.d. Testes com bário

Foram feitos testes analíticos para caracterização do grupo hidrofílico do surfatante presente no extrato através da adição de solução aquosa de BaCl_2 em soluções de extrato e de SDS, para estudo comparativo.

2.5.2. MEDIDAS DE DENSIDADE E VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES AQUOSAS

A densidade de soluções de ARC 2%, 4%, 2% e 4% contendo 120 ppm de PEO (M_m 900.000) foi obtida com picnômetro aferido, a diferentes temperaturas. Também foram feitas medidas para soluções contendo 200 ppm de PEO de diferentes massas moleculares (M_m 100.000, 900.000, 4 milhões e 8 milhões) e para as mesmas a 4% de ARC. A viscosidade das soluções foi determinada a partir de um viscosímetro de Ostwald (75).

2.5.3. MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL

2.5.3.a. Sonda espectrofotométrica

A partir da preparação de soluções de extrato ARC contendo alaranjado de acridina para determinação da cmc por estudo espectrofotométrico (visível), observou-se a precipitação de um composto, fato que levou a se optar por outro método para determinação da cmc. O precipitado foi posteriormente analisado por espectroscopia IV.

2.5.3.b. Método do anel

Medidas de tensão superficial de soluções aquosas de extrato ARC e ATC foram obtidas através do método do anel, em Tensiômetro Automático KSV Sigma 70.

3 - Resultados e Discussão

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO GERADOR DA ESPUMA

3.1.a. Natureza química do agente espumante

Os extratos utilizados na produção de espumas extintoras apresentam uma formulação complexa e de domínio restrito, sendo encontrados em sua composição surfatantes, solventes, água, estabilizantes e outros aditivos. O conhecimento da natureza química do agente espumante e das propriedades do filme de espuma são de grande importância para que se possa interpretar as interações moleculares envolvidas desde a estruturação inicial da espuma até a formação do filme negro.

A identificação do agente espumante presente nos extratos usados foi possível após uma série de análises, sendo os resultados finais apresentados em sequência:

espectroscopia IV

conforme as medidas obtidas por espectroscopia IV, extratos AFFF/ARC e AFFF/ATC apresentam espectros semelhantes, indicando a presença de bandas referentes a grupos sulfonatos ($3418, 1190 \text{ cm}^{-1}$), ligações C-F ($1299, 1241, 1214 \text{ cm}^{-1}$), e grupo aromático ($1653, 1560, \text{entre } 900\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$)^{45,46}, conforme pode-se visualizar no Apêndice 4;

fluorescência de raio-x

detectou-se a presença de S, K e Ca em amostras do extrato ARC, usado na produção das espumas estudadas, e S e K, no extrato ATC (Apêndice 5). A presença de S nas amostras indica que o grupo hidrofílico do surfatante deve ser um sulfato ou um sulfonato, que tem como contraíon K^+ . O cálcio apresentado pelo extrato ARC pode estar relacionado a complexantes presentes na sua composição;

precipitação com alaranjado de acridina

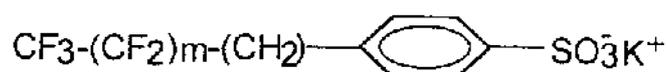
a natureza monoaniônica do agente espumante foi evidenciada com a precipitação de par iônico em soluções de extrato ARC contendo alaranjado de acridina (AAH^+ , forma monocatiônica), preparadas para o estudo da micelização do agente espumante por sonda espectrofotométrica⁴⁷. O precipitado e o AA foram caracterizados por espectroscopia IV, observando-se claramente que, após análise comparativa dos espectros dos compostos envolvidos, tanto grupos funcionais do AA (bandas em $1175,$

1377, 1458 cm^{-1}) como do agente espumante (bandas em 1288, 1210 cm^{-1} , entre outras) estão presentes no precipitado. Constatou-se, assim, que o surfatante apresenta estrutura monoaniônica;

testes com bário

a natureza do grupo hidrofílico do surfatante foi confirmada através de simples testes analíticos com bário⁴⁸; adicionado ao SDS, ocorre precipitação de sulfato de bário, enquanto em soluções do extrato o mesmo não é verificado. Esse teste permitiu descartar a hipótese de ser o grupo hidrofílico composto de um grupo sulfato.

A partir desses resultados, sugere-se que a estrutura básica do surfatante seja constituída por uma cadeia carbônica fluorada ($6 \leq m \leq 10$) e por um grupo benzenossulfonato:



Esta estrutura molecular, através das ligações C-F e do grupo sulfonato, confere alta estabilidade térmica e química ao surfatante⁴⁹.

As principais implicações da identificação do surfatante referem-se às propriedades da interface dos filmes da espuma e das forças de estabilização existentes na lamela. As interfaces do filme são formadas pela adsorção de moléculas aniônicas. A Figura 10 representa uma estrutura típica de um filme cujas monocamadas adsorvidas são compostas por surfatantes aniônicos.

Devido à presença da dupla camada elétrica, há a contribuição de uma componente eletrostática para as forças de estabilização, ou pressão de ruptura, nos filmes de espuma (Apêndice 3). As forças de repulsão entre as monocamadas adsorvidas atuam sobre o processo de drenagem da espuma, opondo-se às forças de dispersão de van der Waals, que estimulam o afinamento do filme.

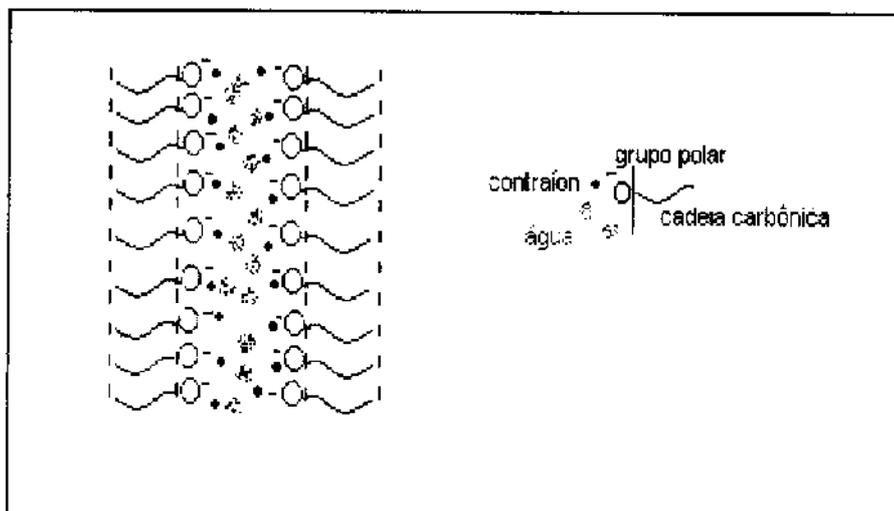


Figura 10: Estrutura de um filme típico de espuma contendo surfatante aniônico.

espectroscopia UV-vis

os espectros eletrônicos de absorção na região do UV indicaram a presença de uma banda de absorção característica em 274 nm (Apêndice 6). Essa banda, referente ao grupo benzênico, reforça que este faz parte da estrutura do surfatante. A partir das curvas de calibração construídas, verificou-se que uma solução 2% de ARC corresponde a concentração de 3 g.L^{-1} do extrato anidro. O estudo foi necessário para a determinação de sólidos presentes no extrato em g.L^{-1} e sua correlação com a concentração em % de extrato usualmente empregada por bombeiros e técnicos de segurança; uma solução 3% de extrato AFFF (usadas frequentemente na extinção de incêndios) corresponde a uma solução $4,5 \text{ g.L}^{-1}$ do extrato liofilizado, utilizado nas análises anteriormente apresentadas.

3.1.b. Viscosidade das soluções

A viscosidade das principais soluções utilizadas para a produção das espumas foi medida para que se pudesse observar o seu comportamento com a adição de PEO. Observa-se, pela Figura 11, uma dependência aparentemente linear na faixa de temperatura medida. A viscosidade da solução de ARC é aumentada na presença do PEO, sendo o efeito mais acentuado para soluções mais concentradas do agente espumante.

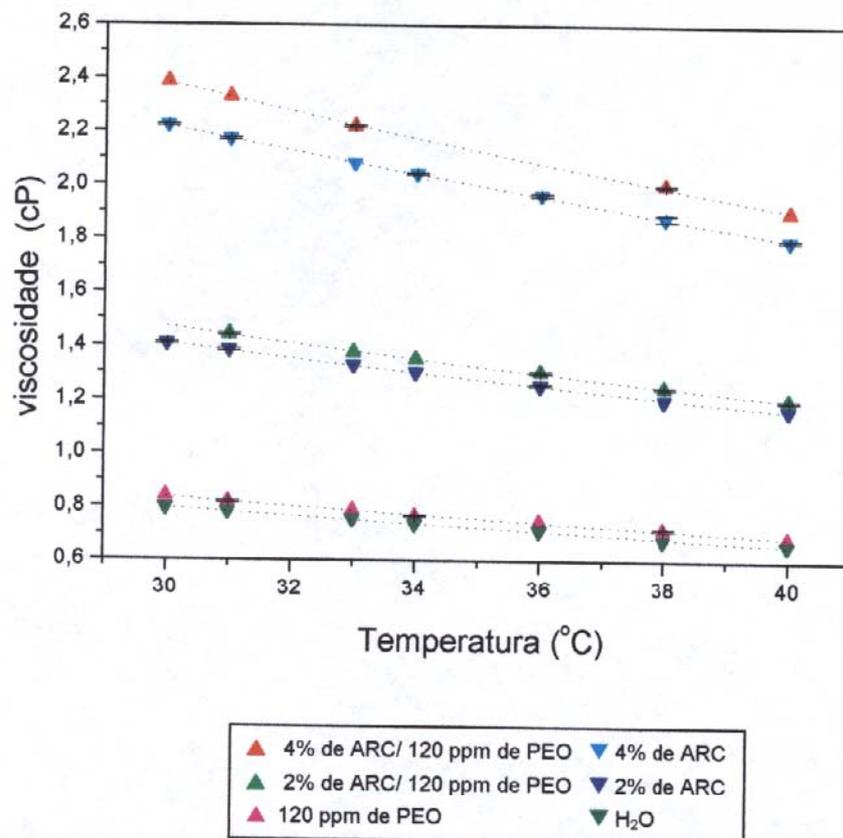


Figura 11: Estudo da viscosidade de soluções do agente espumante ARC na presença e na ausência de PEO (M_m 900.000), a diferentes temperaturas. Pontos sem barras indicam ausência de erros.

A influência da massa molecular de PEO sobre a viscosidade das soluções pode ser analisada através dos dados ilustrados pela Figura 12. Há um significativo aumento na viscosidade com polímero de massa molecular mais elevada e o efeito é maior para as soluções de ARC. Isto pode ser observado pela maior inclinação apresentada pela curva de ARC/PEO em relação à de PEO. Esse comportamento em sistemas como SDS/PEO tem sido atribuído à ocorrência de interações entre as moléculas do surfatante e do

polímero⁵⁰⁻⁵². A cadeia hidrofílica do PEO apresenta certa afinidade ao grupo polar desse surfatante e pode estar segregado juntamente com suas moléculas⁵³⁻⁵⁶. O mesmo pode estar acontecendo entre as moléculas do polímero e do surfatante presente no extrato ARC; caso contrário, espera-se que o aumento na viscosidade das soluções do surfatante com o aumento da massa molecular do polímero seja análogo ao acréscimo apresentado pelas soluções contendo apenas polímero.

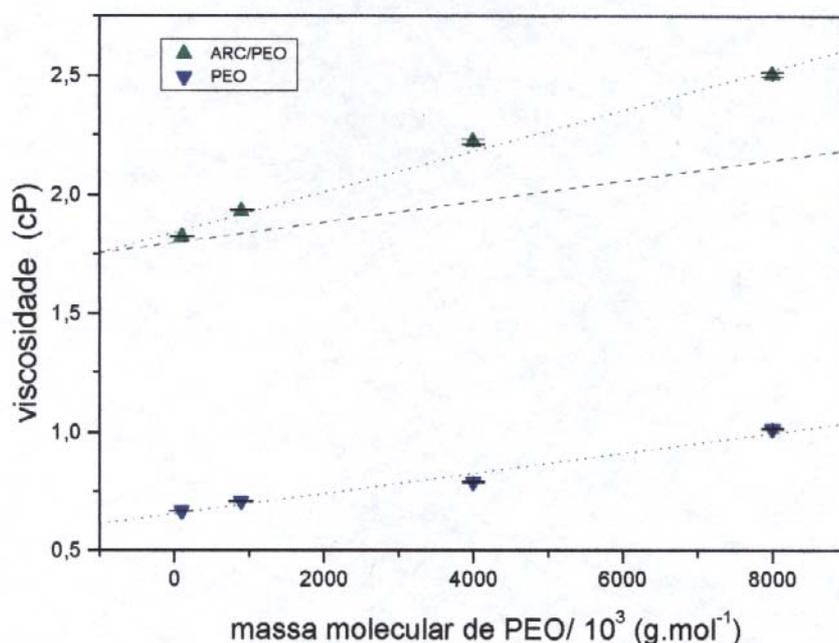


Figura 12: Efeito da massa molecular de PEO sobre a viscosidade, a 40°C, de soluções: ▼ 200 ppm de PEO ; ▲ 4% de ARC / 200ppm de PEO. O segmento representa os valores esperados para a viscosidade com a adição de agente espumante.

A formação de agregados entre moléculas de um polímero hidrossolúvel e micelas do surfatante induz alterações tanto nas propriedades reológicas como na estruturação dos filmes de espuma (constituição do líquido intralamelar) e produz modificações no comportamento de uma espuma^{57,58}. As micelas ficam adsorvidas ao longo da cadeia do polímero em intervalos que variam conforme a concentração do meio e que são determinados pela repulsão mútua entre elas. O aumento na massa molecular do polímero aumenta a formação dessas estruturas. Uma organização típica, como a

verificada por moléculas de PEO em solução de SDS, está representada na Figura 13; essa conformação é favorecida pela redução da energia livre do polímero.



Figura 13: Representação de uma estrutura presente em soluções de surfatante contendo moléculas de PEO: o polímero apresenta-se ligado à superfície das micelas.

3.1.c. Medidas de tensão superficial

Duas transições na redução de tensão superficial, para concentrações de extrato concentrado entre 0,3-0,8 mg.L⁻¹ e 4,5-5,0 mg.L⁻¹, aproximadamente, são verificadas em soluções aquosas de AFFF/ARC e AFFF/ATC (Figura 14). Esse comportamento, similar ao verificado em sistemas surfatante-polímero⁵³, deve ser provocado pela presença de compostos não-iônicos na complexa formulação dos extratos.

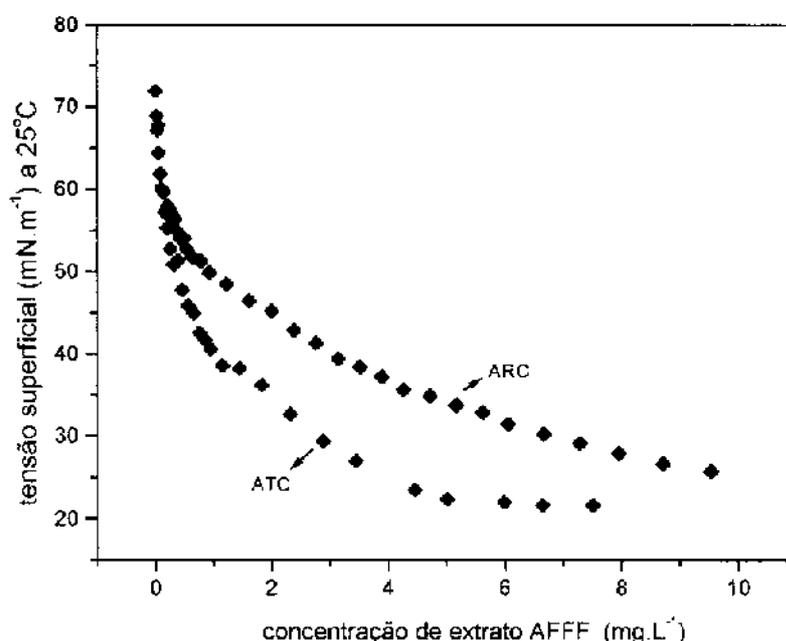


Figura 14: Variação de tensão superficial em soluções aquosas de extrato gerador de espuma AFFF, a 25°C

Provavelmente, a cmc está relacionada com a primeira transição, quando a tensão superficial é reduzida para valores entre 40-45 mN.m⁻¹. As concentrações de extrato usadas para aplicação dos jatos de espuma em incêndios e para a produção das espumas estudadas nesse trabalho são muito superiores à cmc. Uma importante característica desse agente espumante é o abaixamento de tensão para valores abaixo de 26 mN.m⁻¹, permitindo maior molhabilidade em superfícies hidrofóbicas. Além da alta estabilidade térmica e química, essa propriedade faz do surfatante um ótimo agente para promover um espalhamento eficaz da espuma sobre a superfície de óleo diesel em chamas.

3.2. FATOR DE EXPANSÃO

O fator de expansão da espuma, no experimento realizado, não foi significativamente alterado com a adição de PEO (Tabela 1). Como as condições de produção da espuma (dispersão de gás por batimento manual) não otimizam o poder espumante da solução de ARC, um baixo fator de expansão foi observado (aproximadamente 4). O aumento na concentração de agente espumante produz uma variação de cerca de 20% no fator de expansão, e a adição de PEO, uma variação cuja magnitude está dentro do erro da medida (menos de 1%).

Tabela 1: Poder espumante de soluções 2% e 4% de ARC, na presença e na ausência de PEO (2%/120 ppm de PEO; 4%/200 ppm de PEO; M_w 900.000). Espumas produzidas por batimento manual de solução em temperatura ambiente.

% ARC	Volume de espuma (mL)	
	sem PEO	com PEO
2	36,0 ± 1,2	37,0 ± 1,2
4	44,0 ± 1,2	47,0 ± 1,7

3.3. DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA

A dificuldade em se obter reprodutibilidade na formação da espuma reflete-se, conseqüentemente, na ausência de critérios para avaliação das suas propriedades. A partir do sistema C, uma série de estudos realizados com as espumas produzidas permitiram observar a necessidade de seguir determinados procedimentos e de adaptar o sistema ao controle dos fatores que influenciavam a reprodutibilidade na medida do tempo de vida da espuma.

Principais aspectos observados:

superfície da coluna de vidro

resíduos de espuma adsorvidos na coluna de vidro e outras impurezas, procedentes do estudo sistemático com a mesma coluna, não permitiam a molhabilidade homogênea da superfície pelos filmes de espuma. Com isso, eram produzidas irregularidades na estrutura da espuma, tornando necessária a padronização de uma limpeza eficiente do vidro. A utilização de HNO_3 mostrou-se muito eficiente, possivelmente pela dessorção e oxidação dos resíduos ao haver troca na superfície do vidro com os íons H^+ ;

extrato gerador de espuma

a amostragem aleatória do extrato dificultava a reprodução das espumas, verificando-se a necessidade de uma rigorosa homogeneização do material utilizado. Foi necessária a sua separação em pequenos frascos para possibilitar uma homogeneização eficaz antes do preparo das soluções;

vibrações

a espuma, acondicionada no reservatório interno do banho termostático, era afetada por perturbações mecânicas provocadas pela vibração do banho, influenciando o processo de drenagem e, conseqüentemente, o tempo de vida da espuma. Para contornar o problema, incluiu-se uma câmara isotérmica na qual foi montado o conjunto de vidro utilizado para a produção da espuma, isolando a estrutura de perturbações. Obteve-se, assim, o sistema D;

diâmetro da coluna de vidro

a rede de bolhas da espuma ficava submetida a conformações influenciadas pela parede da coluna e que aumentavam sua estabilidade. Foi construída uma coluna termostaticada com diâmetro interno maior (31 mm), acima do valor crítico²⁶, para substituir a coluna então usada (11 mm de diâmetro), e que teve a junta inferior reduzida para possibilitar a termostatização da coluna em toda sua extensão (sistema E);

umidade do ar

como hipótese para a irreprodutibilidade de algumas medidas, a influência das condições atmosféricas passou a ser considerada. Através de registros de umidade relativa do ar fornecidos pelo Cepagri/Unicamp, constatou-se que esse fator apresentava uma significativa variação ao longo do dia e da semana (Apêndice 7). A dificuldade em se controlar o ambiente em que a espuma era gerada afetava consideravelmente as medidas. O principal problema estava na fronteira entre as células da espuma e a atmosfera. Conforme estudos realizados, a estabilidade de espumas produzidas em dias chuvosos era muitas vezes superior à de espumas estudadas em dias nos quais a umidade relativa era menor.

Desenvolveu-se então um dispositivo para reduzir a influência das variações de umidade do ar a que a espuma estava sujeita, constituído de uma pequena coluna termostaticada, adaptada à extremidade superior da coluna de espuma e ligada por pequenas mangueiras a uma câmara com umidade constante (água a 25°C). Essa conexão aumentou consideravelmente a estabilidade da espuma; ela mantinha alta a umidade do ar, aumentando a hidratação dos filmes, e isolava a estrutura de perturbações mecânicas, como correntes de ar e poeira. Mas o aumento do tempo de vida da espuma

está fundamentalmente relacionado ao aumento da pressão sobre as células. A conexão da coluna à câmara fechada reduziu a diferença entre a pressão do gás no interior das bolhas e a pressão sobre a coluna de espuma, diminuindo a velocidade de drenagem do líquido nos canais de Plateau. Anteriormente (sistema E), o tempo de drenagem da espuma, a 25°C, foi de 112 ± 3 min, passando para 264 ± 8 min nesse sistema (F), fato que inviabilizava o estudo devido ao tempo requerido para as medidas. Optou-se, então, por substituir a pequena coluna por uma placa de vidro perfurada (sistema G), com orifício central de 4 mm, que reduzisse a influência de perturbações externas e permitisse contato com a atmosfera e expansão do gás contido nas bolhas.

Seguiram-se outras pequenas adaptações até a obtenção do sistema na sua configuração final, ou sistema H (Figura 15): introdução de uma serpentina de cobre na passagem do N_2 em direção ao borbulhador, para termostatização do gás, e adaptação de um tubo na extremidade superior da coluna de vidro durante a formação da espuma. Após a coluna ser preenchida uniformemente, este tubo era retirado e em seguida substituído pela placa perfurada, permitindo uma demarcação reproduzível da coluna de espuma, dentro da região termostatizada, e o descarte do excesso de espuma (volume inicial polidisperso).

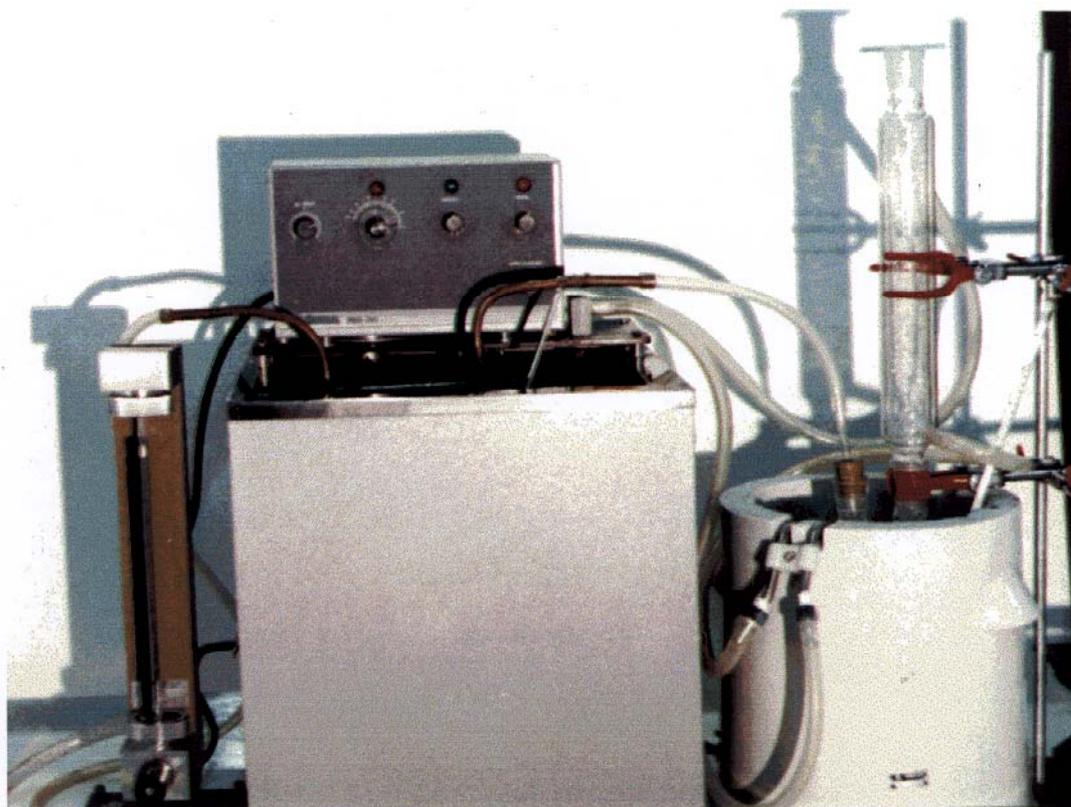


Figura 15: Sistema H

3.4. DRENAGEM ISOTÉRMICA DA ESPUMA

3.4.a. Espuma

Procurou-se fazer o estudo com espumas geradas por soluções de agente espumante com concentração próxima à empregada na extinção de incêndios. A espuma produzida, similar à da Figura 16, constituía-se de um arranjo de células poliédricas, com um raio médio de 3 mm e pequena distribuição do tamanho das células. Após ser formada, a espuma apresentou uma sequência de mudanças aparentes: drenagem do líquido intralamelar; afinamento dos filmes; produção de padrões de interferência; formação de filmes cinzas e, posteriormente, filmes negros estáveis; ruptura dos filmes, rearranjo das células e, por fim, sua destruição total.



Figura 16: Coluna de espuma produzida por borbulhamento de solução de ARC.

3.4.b. Tamanho da célula de espuma

O estudo com espumas constituídas por células de diferentes tamanhos, pelo sistema H, mostrou que o tamanho da bolha influi sobre a velocidade de escoamento do líquido presente nos filmes e nos canais de Plateau. Quanto mais lento o processo de drenagem e menor a frequência de ruptura das células, maior o tempo de vida da espuma e também a estabilidade dos filmes que constituem sua estrutura. Observou-se que a geometria do borbulhador é um fator determinante para o tamanho da célula e a distribuição de líquido nela presente. Estudos preliminares mostraram também que o velocidade de introdução do gás na solução afeta a estruturação das células; com um

baixo fluxo de gás, a formação de uma coluna de espuma é dificultada pois a coalescência das bolhas é favorecida.

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos com o borbulhamento através de uma placa de vidro porosa e de um tubo. Sob as mesmas condições de concentração, temperatura e fluxo, a espuma gerada com a placa é muito mais estável do que a espuma gerada por um tubo que apresenta um único orifício, cuja dimensão é consideravelmente maior às aberturas da placa. A introdução do gás através da placa porosa forma uma estrutura mais densa (maior volume líquido) e com grande número de células esféricas minúsculas; seu tempo de vida é alto e inadequado para um estudo sistemático (147 ± 8 min e, comparativamente, 30 ± 2 min com o tubo, a 40°C).

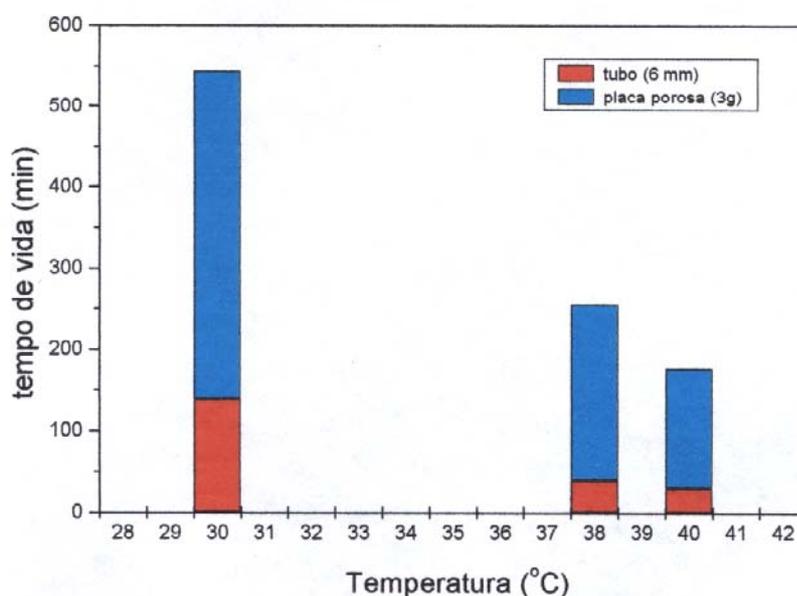


Figura 17: Estudo comparativo do efeito do tamanho da célula no tempo de vida da espuma; a introdução do gás em solução 2% de ARC foi feita através de um tubo (6 mm de diâmetro) e de uma placa de vidro sinterizado (3g).

A temperatura afeta a estabilidade da espuma devido a mudanças que esse fator exerce sobre importantes parâmetros, como viscosidade da solução, rigidez superficial, hidratação e perturbações no filme. Com o aumento da temperatura, a viscosidade do líquido é reduzida, favorecendo o processo de drenagem. A energia térmica (kT) contribui fortemente para o aumento da velocidade de drenagem (Apêndice 3). As perturbações térmicas, representadas por um número infinito de ondas de diferentes amplitudes e frequências, aumentam o efeito do componente desestabilizador da pressão de ruptura, deformando o filme. Uma força oposta, causada pela pressão capilar local, tende a

restaurar o filme, mas sua ação prevalece em filmes espessos e temperaturas mais baixas. Temperaturas altas também promovem dessorção de surfatante das interfaces, levando à redução na rigidez superficial. O filme é desestabilizado e variações na tensão superficial causadas pela dessorção do agente espumante e pela desidratação do filme contribuem para o aumento das perturbações.

A tendência para a dependência entre o tempo de vida das espumas de extrato ARC e o tamanho das células, a diferentes temperaturas, também pode ser observada na Figura 18. A introdução do gás através de uma esfera de vidro perfurada forma uma estrutura poliédrica constituída por células menores e com maior pressão capilar do que as formadas pelo tubo. Com o aumento na pressão capilar provocando a drenagem de líquido nos filmes, maior a taxa de escoamento e menor o tempo de vida da espuma. Já uma considerável variação na densidade da espuma, conforme discutido anteriormente (placa porosa), atribui grandes diferenças na estrutura da espuma e em sua estabilidade.

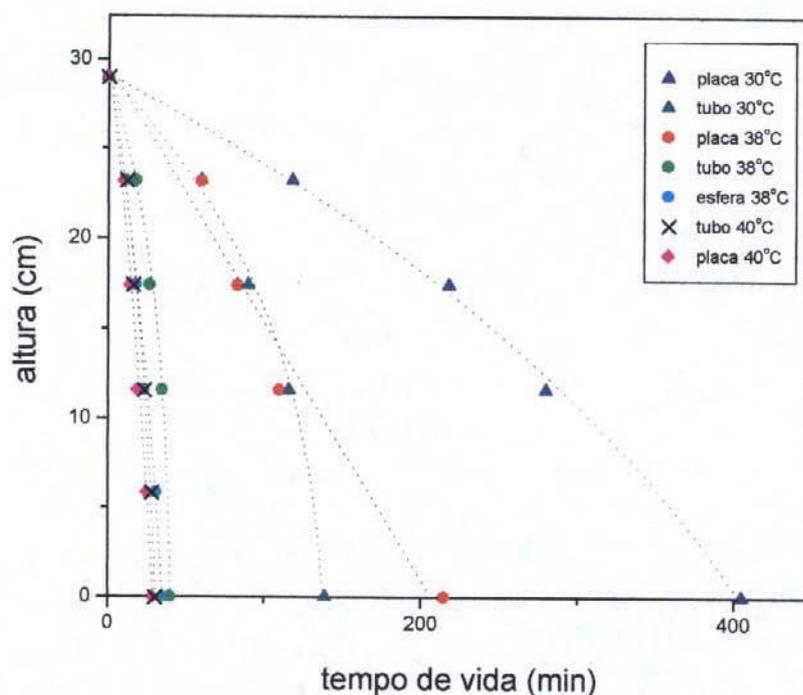


Figura 18: Decaimento da coluna de espuma com o tempo e efeito do tamanho de suas células e da temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Espumas produzidas por borbulhamento de solução 2% de ARC através de tubo com uma abertura de 6 mm, esfera com várias aberturas de 1 mm e placa de vidro porosa (3g).

Nos estudos posteriores, optou-se pela utilização do tubo para o borbulhamento da solução pois a estrutura assim gerada apresentou-se mais uniforme e adequada. Observou-se uma distribuição maior no tamanho das células para as espumas geradas com a esfera, provavelmente causada por irregularidades nas suas aberturas, favorecendo as mudanças na estrutura (difusão de gás, rearranjo dos filmes, coalescência das bolhas).

3.4.c. Análise da metodologia

Pelos resultados que serão a seguir apresentados, a metodologia utilizada permitiu verificar que a presença do PEO, mesmo em concentrações muito baixas, exerce um efeito estabilizador sobre a espuma nas temperaturas estudadas. Apesar das medidas de tempo de vida da coluna de espuma não representarem sua estabilidade absoluta, elas representam um meio de avaliá-la, através da comparação entre os resultados obtidos com espumas rigorosamente reproduzidas. As variações na dimensão das barras de erro referentes ao tempo de vida está fundamentalmente relacionada à natureza caótica da espuma, a qual é inerente ao controle das variáveis envolvidas na sua estruturação.

3.4.d. Influência da presença de PEO

Com os resultados obtidos com estudos no sistema D, observou-se que o tempo de vida da espuma diminui com o aumento da temperatura (sugere-se um decaimento exponencial) e que a presença de PEO torna a drenagem mais lenta, principalmente a temperaturas mais baixas (Figura 19).

O tempo de vida da espuma apresenta uma forte dependência com a temperatura, sendo reduzida a metade de seu valor quando a temperatura é aumentada em 10°C, no intervalo estudado. Quanto mais lenta a drenagem da espuma e maior o seu tempo de vida, maior a estabilidade dos filmes que constituem sua estrutura.

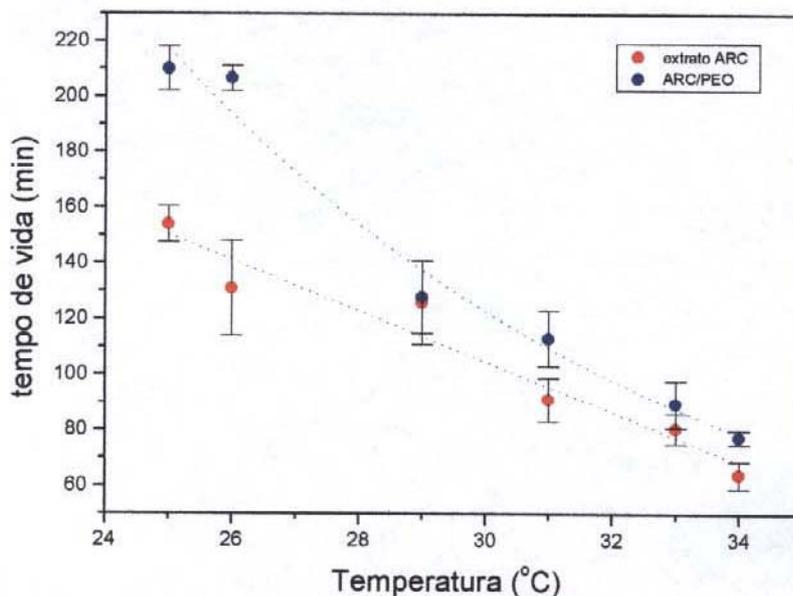


Figura 19: Tempo de vida de espuma extintora de incêndio AFFF/ARC em função da temperatura e o efeito da presença de PEO (sistema D). Espumas geradas a partir de soluções: ● 2% de ARC ; ● 2% de ARC contendo 120 ppm de PEO (M_m 900.000).

A drenagem das espumas geradas com soluções contendo PEO, frente ao efeito da temperatura, apresenta um comportamento semelhante ao verificado sem o aditivo, mas o tempo de vida da espuma é mais sensível às variações de temperatura no intervalo estudado, ou seja, a queda exponencial é mais pronunciada. O maior tempo observado para a coalescência total das bolhas de espuma contendo o polímero é um indício de que há um aumento na estabilidade da estrutura formada com a adição de PEO. Com o aumento da temperatura, a diferença provocada pela presença de PEO torna-se menor e o tempo de vida das espumas aproxima-se ao das produzidas sem adição de polímero.

Um comportamento similar foi verificado com medidas feitas no sistema E (Figura 20). A significativa redução no tempo de vida da espuma em comparação ao sistema anterior (em torno de 30-50%) deve-se à diminuição da influência da parede da coluna de vidro sobre a estrutura da espuma. Ao serem geradas na coluna de diâmetro menor (sistema D), as células de espuma apresentavam grande parte de seus filmes adsorvidos à superfície de vidro, o que lhe conferia grande estabilidade. Com o aumento do diâmetro e o maior número de células contidas radialmente na coluna, houve considerável redução na proporção de filmes em contato com a superfície. O aumento no número de canais de Plateau presentes favoreceu o processo de drenagem da espuma.

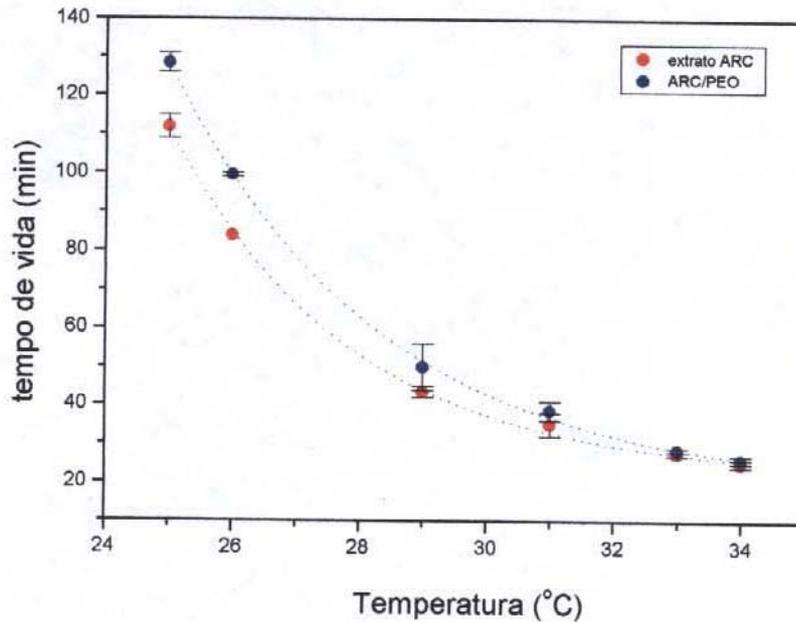


Figura 20: Tempo de vida de espuma extintora de incêndio AFFF/ARC em função da temperatura e o efeito da presença de PEO (sistema E). Espumas geradas a partir de soluções: ● 2% de ARC ; ● 2% de ARC contendo 120 ppm de PEO (M_m 900.000).

O estudo no sistema H foi feito com o intervalo de temperatura deslocado para valores mais altos a fim de se viabilizar as medidas (Figura 21). A exposição da espuma a fatores externos (alterações da umidade da atmosfera e correntes de ar) foi minimizada nesse sistema, favorecendo principalmente a hidratação dos filmes e a estabilidade da estrutura. Estiramentos no filme provocados por variações de pressão sobre ele, através de queda de partículas (poeira) e bruscas alterações da corrente de ar, e por redução de sua tensão superficial, induzida pela evaporação da água presente no filme, podem ser precursores do processo de ruptura e foram minimizados.

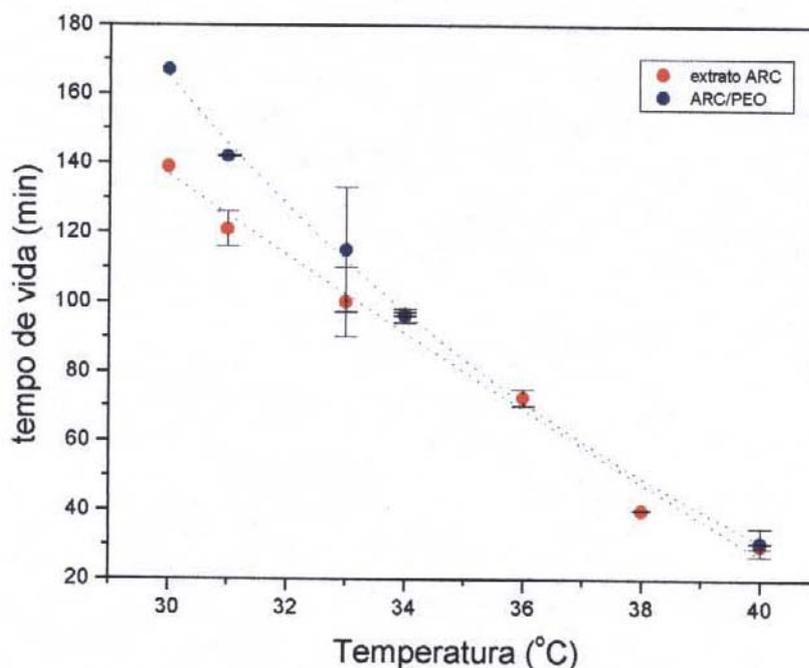


Figura 21: Tempo de vida de espuma extintora de incêndio AFFF/ARC em função da temperatura e o efeito da presença de PEO (sistema H). Espumas geradas a partir de soluções: ● 2% de ARC ; ● 2% de ARC contendo 120 ppm de PEO (M_m 900.000).

Uma análise comparativa geral dos resultados obtidos no estudo do efeito de PEO sobre a estabilidade da espuma através de medidas do seu tempo de vida pode ser melhor visualizada pela Figura 22.

Pode-se considerar que: 1) em todos os casos, o PEO produz um efeito estabilizador na espuma, apesar da baixa concentração em que está presente; 2) a tendência do tempo de vida em função da temperatura também é a mesma para os três casos, e o efeito do PEO tende a ser anulado com o aumento da temperatura; 3) a dependência do tempo de vida da espuma com o diâmetro da coluna e a umidade no seu interior é muito significativa.

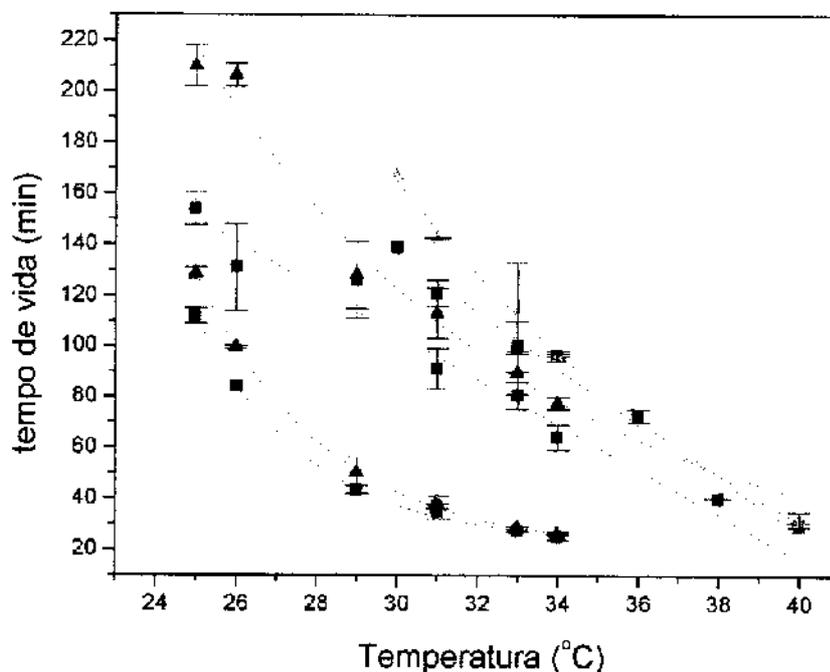


Figura 22: Tempo de vida de espuma extintora de incêndio AFFF/ARC em função da temperatura e o efeito da presença de PEO: ■ 2% de ARC; ▲ 2% de ARC contendo 120 ppm de PEO (M_n 900.000). O conjunto de pontos azuis foi obtido com o sistema final (H); os conjuntos verde e vermelho foram obtidos sem o controle da umidade do ar, sendo que os pontos vermelhos foram obtidos em coluna de vidro com diâmetro menor do que 30 mm.

Alguns processos podem estar envolvidos no aumento do tempo de vida da espuma pela adição de PEO. Considerou-se, para as interpretações, que as moléculas do polímero presentes em solução são transferidas para os filmes da espuma no momento em que são geradas as células (Apêndice 5). Apesar de estarem, segundo a aproximação, em número pequeno no filme (1×10^{12} moléculas por cm^3), a presença do polímero afeta propriedades, a seguir discutidas, que desempenham um importante papel sobre as características da espuma e sua drenagem:

propriedades reológicas

a presença de moléculas de PEO, mesmo em pequena quantidade, modifica algumas características reológicas do meio^{59,60}, o polímero altera a viscosidade da solução (Figuras 11 e 12), e a principal contribuição desse fator é na fase de drenagem induzida pela ação

gravitacional. O escoamento do líquido torna-se mais lento nos canais de Plateau, e a redução na velocidade de drenagem pode estar em parte relacionada ao aumento na viscosidade pelas moléculas do polímero. Além disso, o polímero afeta também a mobilidade do filme, impondo-lhe maior rigidez e melhorando sua resistência tanto a distúrbios internos como externos. A possível existência de agregados entre moléculas de PEO e de ARC pode estar contribuindo para alterações nas propriedades reológicas do líquido intralamelar;

solubilidade do gás

a mudança na composição dos filmes da espuma com a adição de PEO pode alterar a solubilidade do gás e sua difusividade nos filmes⁶¹. A difusão de gás entre as bolhas de espuma, intensificada de acordo com a polidispersidade da estrutura, causa a expansão das células maiores e a extinção das menores. Esse processo, bem como a estabilidade dos filmes e as forças atuantes sobre ele, é precursor do colapso das células e pode estar sendo dificultado por influência das macromoléculas, principalmente quando o filme apresenta uma espessura de centenas de Å;

interações polímero-surfatante na interface

o PEO não apresenta propriedades tensoativas significantes, principalmente na faixa de concentração utilizada⁶². Entretanto, ele tem certa afinidade a grupos polares e pode penetrar na camada de surfatante que compõe a superfície do filme de espuma^{63,64} (Figura 23). Suas cadeias hidrofílicas podem estar atraídas à interface por interações eletrostáticas com o grupo polar do surfatante, envolvendo ligações específicas do contraíon com o grupo sulfonato e com o oxigênio do PEO, em analogia ao que acontece com moléculas de SDS.

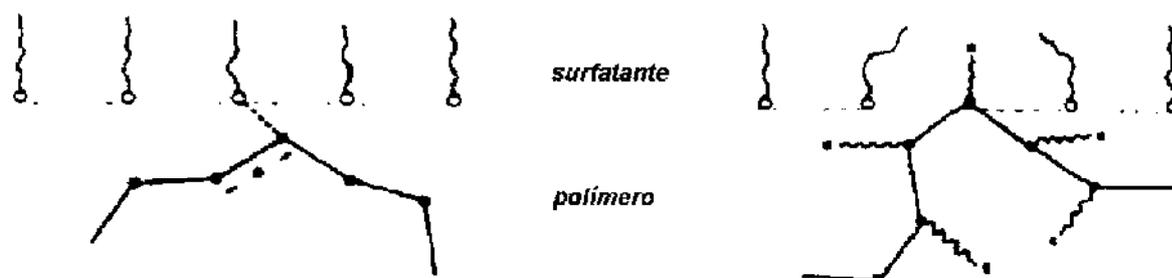


Figura 23: Modelos para a adsorção de um polímero em uma camada de surfatante em interface ar/água⁶³.

Quando o filme afina, a presença da volumosa cadeia de PEO no líquido intralamelar, seja por interações com a interface ou com possíveis micelas presentes nos filmes e canais, dificulta a aproximação das superfícies e o processo torna-se entropicamente desfavorável (o número de configurações das moléculas de PEO é reduzido)^{63,65}. O fator estérico tem uma contribuição estabilizadora no balanço de forças que atuam sobre o afinamento do filme; como pode ocorrer uma sobreposição das interfaces, há uma força repulsiva entre elas, retardando sua aproximação e a ruptura do filme;

hidratação do filme

a cadeia polimérica presente na solução intralamelar mantém-se solvatada e retém líquido no filme, podendo contribuir para manter sua espessura. Cada unidade monomérica do PEO pode apresentar de 1 a 6 moléculas de água, em uma ou mais camadas de hidratação^{66,68}.

A visível diferença que a adição de PEO provoca no tempo de vida da espuma possibilita afirmar, qualitativamente, que as moléculas de PEO estão presentes nos filmes. A estabilização resultante pode estar relacionada a modificações na velocidade de drenagem, nas propriedades superficiais do filme (viscosidade e rigidez) e no balanço de forças que determinam a espessura de equilíbrio do filme negro; estas podem também depender de interações entre o polímero e o surfatante presente no extrato. O efeito torna-se menos pronunciado com o aumento da temperatura devido à predominância de perturbações térmicas sobre o efeito estabilizador, induzindo o filme à ruptura.

3.4.e. Efeito da concentração do extrato

Segundo os resultados apresentados na Figura 24, a estabilidade da espuma é favorecida com o aumento na concentração de agente espumante. Pela tendência observada, o aumento no tempo de vida torna-se menos pronunciado para a variação de concentração em valores mais altos.

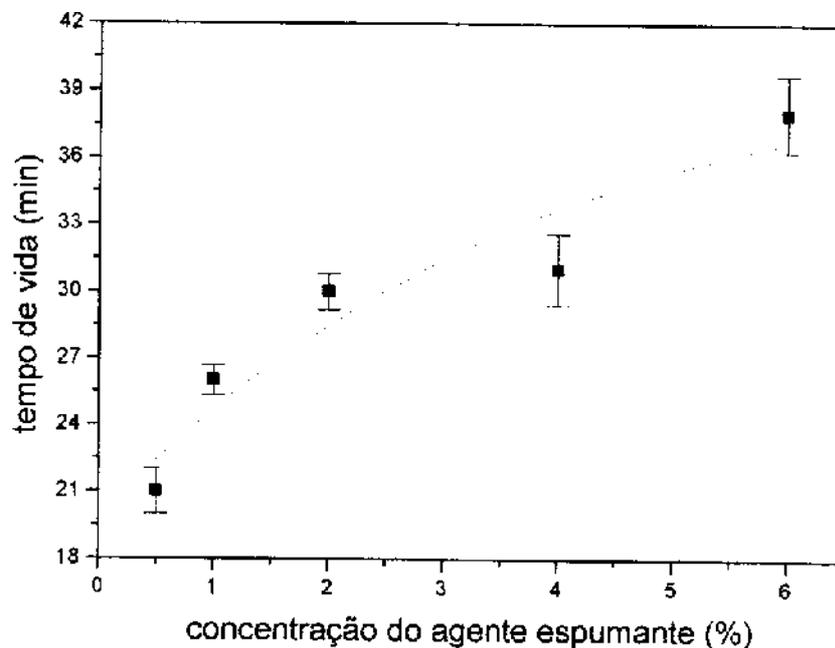


Figura 24: Efeito da concentração do agente espumante AFFF/ARC no tempo de vida da espuma (40°C).

A presença de um maior número de moléculas de surfatante e, possivelmente, o aumento de agregados moleculares nos filmes e canais de Plateau contribuem para a formação de filmes mais rígidos, contendo líquido mais viscoso. A diferença resultante atribui maior estabilidade ao filme de espuma e por esse motivo, no incêndio da Replan, foram aplicadas espumas geradas a partir de soluções de extrato com concentração acima da usual para extinção de fogo em hidrocarbonetos (3%).

3.4.f. Efeito da concentração e da massa molecular de PEO

A influência da presença de PEO na estabilidade da espuma pode ser verificada através de alterações no seu tempo de vida com variações da concentração (Figura 25) e da massa molecular do polímero (Figura 26).

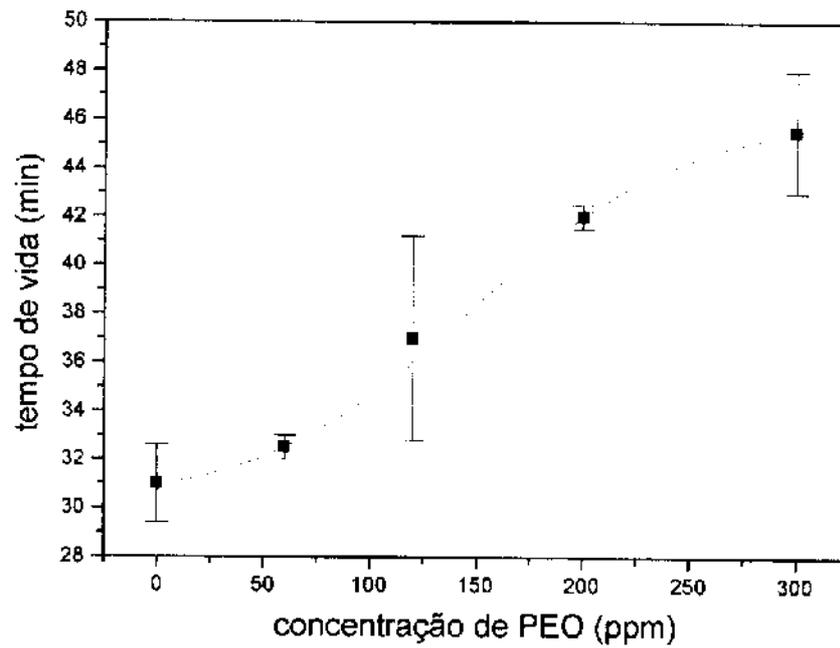


Figura 25: Efeito da concentração de PEO sobre a drenagem da espuma. Medidas feitas a 40°C com solução 4% de ARC e PEO de massa molecular 900.000.

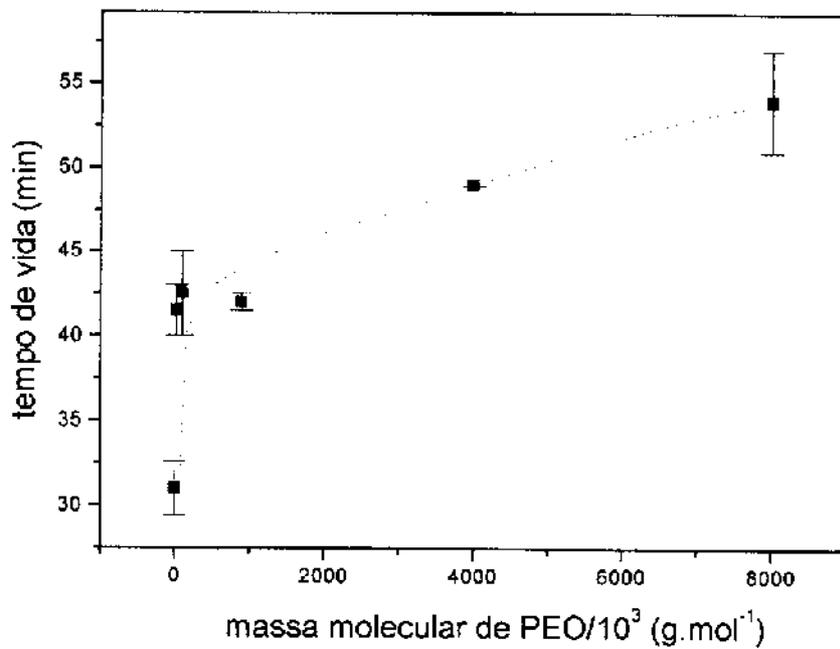


Figura 26: Efeito da massa molecular de PEO na drenagem da espuma. Medidas feitas a 40°C com soluções 4% de ARC contendo 200 ppm de PEO.

Com o aumento do número de moléculas de PEO e também do tamanho de sua cadeia, proporcionando a presença de grupos mais volumosos nos filmes da espuma, o tempo de vida da espuma torna-se maior. Esse fato confirma a contribuição das moléculas de PEO para a estabilidade do filme, através dos processos anteriormente mencionados.

Assim que a espuma é formada, o líquido presente em suas células drena por ação da sucção em direção aos canais de Plateau, da força gravitacional, da pressão capilar e também de forças de dispersão de van der Waals. A adição de um número crescente de macromoléculas aumenta a viscosidade do líquido, podendo diminuir a velocidade de drenagem e também a permeabilidade do filme, reduzindo a taxa de difusão de gás entre as células. A presença de moléculas de PEO pode aumentar a rigidez do filme, atribuindo uma força restauradora oposta a oscilações causadas por distúrbios térmicos e mecânicos. Conforme o filme afina com a drenagem, os componentes molecular e eletrostático da pressão de ruptura tornam-se mais importantes no filme e ele torna-se mais instável a perturbações. Possivelmente, agregados entre moléculas do polímero e do agente espumante presentes no filme fino da espuma, e macromoléculas interagindo e/ou adsorvidas à interface promovem estabilizações estéricas e a hidratação do filme. Esses efeitos são contribuídos pelo aumento no número e no comprimento das cadeias de PEO. À pressão de ruptura de Derjaguin é acrescentado um componente estérico que evita a aproximação das interfaces devido à restrição configuracional e opõe-se às forças de dispersão. Na presença do polímero, a velocidade de drenagem é reduzida, a estabilidade do filme, aumentada, e a espessura de equilíbrio do filme negro, caso não seja aumentada, pode estar sendo pelo menos mantida por mais tempo.

4- Conclusão

O estudo realizado permitiu observar que a adição de uma pequena quantidade de PEO (centenas de ppm) à solução do agente espumante (extrato AFFF/ARC) atribui estabilidade à espuma, produzida em temperaturas de 25° a 40°C. Esse efeito estabilizador, verificado através de um acréscimo no tempo de vida da espuma, é favorecido com o aumento na concentração e na massa molecular do polímero. A presença das macromoléculas provoca mudanças no processo de drenagem da espuma. A contribuição das cadeias do polímero à estabilidade da estrutura deve-se às alterações nas propriedades reológicas da solução intralamelar e, fundamentalmente, à influência sobre as forças de estabilização do filme. A aproximação das interfaces do filme de espuma torna-se entropicamente desfavorável devido à presença das cadeias. O efeito estabilizador é minimizado a temperaturas mais altas pois tanto diminuição na rigidez do filme como perturbações térmicas sobrepõem-se à resistência atribuída ao filme pelo polímero.

O surfatante presente no extrato, pelas análises realizadas, apresenta natureza monoaniônica; sua estrutura molecular é constituída por uma cadeia carbônica fluorada, um grupo benzenossulfonato e K⁺ como contraíon. A presença de PEO não afeta significativamente o poder espumante da solução do extrato.

Apêndice 1

O fenômeno de interferência produzido em um filme de espuma deve-se ao formato angular de seu perfil lateral (Figura A1), resultante da drenagem de líquido intralamelar, e ocorre quando sua espessura tem dimensão comparável ao comprimento de onda da luz visível.

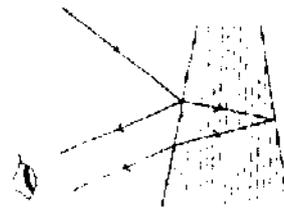


Figura A1: Interferência produzida em um filme de espuma vertical

A Figura A2 mostra uma luz monocromática de comprimento de onda λ incidindo com ângulo i em um filme de espessura t . Parte da luz será refletida na primeira face, B, (B_1C_1), e parte será transmitida pelo filme (B_1D_1). A luz transmitida, refratada no filme com ângulo de refração θ , será parcialmente refletida na segunda face, D, e emergirá do filme (B_2C_2). Pode-se considerar que a diferença de espessura entre B_1B_2 é insignificante.

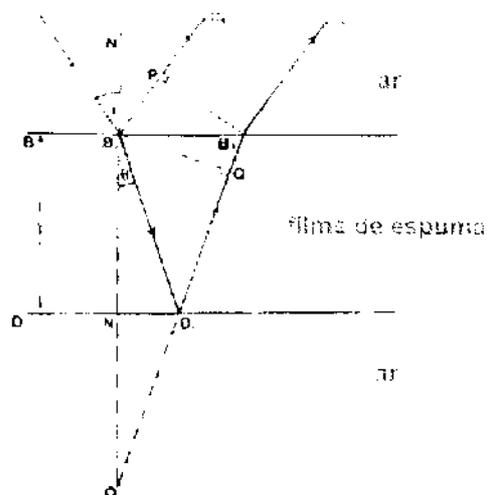


Figura A2: Interferência produzida por reflexão em um filme de espuma

O padrão de interferência será predominantemente determinado pelos dois raios paralelos B_1C_1 e B_2C_2 . Eles têm aproximadamente a mesma intensidade mas diferem no caminho ótico devido à diferença no comprimento do caminho entre os dois raios e à diferença adicional de π que ocorre na interface ar/líquido quando um raio incidente é refletido por um meio com índice de refração, μ , maior.

Se $2\mu\cos\theta + \frac{1}{2}\lambda = n\lambda$, onde n é inteiro, os dois raios interferem construtivamente, resultando em intensidade máxima; se $2\mu\cos\theta + \frac{1}{2}\lambda = (n + \frac{1}{2})\lambda$, ocorrerá interferência destrutiva e a intensidade será nula. A intensidade total refletida, I_r , é dada por:

$$I_r = 4R I_i \sin^2(2\pi\mu t \cos\theta / \lambda),$$

onde I_i é a intensidade incidente e R é a refletividade do filme (fração da intensidade incidente refletida; depende do ângulo de incidência e do índice de refração do filme).

Quando θ é mantido constante e t é variado, será formado um conjunto de franjas no qual cada franja corresponde a uma região de t constante. Quando $t \ll \lambda$, $I_r = 0$, formando-se uma franja negra devido à interferência destrutiva; quando o filme é iluminado por luz branca, observa-se uma sequência de franjas coloridas. A intensidade do raio que emerge do filme é obtido pela soma das contribuições de cada comprimento de onda; a intensidade e a cor em cada ponto do filme serão determinadas pela soma da contribuição de todos os comprimentos de onda.

Apêndice 2

Segundo observações experimentais, a velocidade de afinamento de filmes finos está várias ordens de magnitude acima da velocidade postulada em modelos que consideram as interfaces em configuração plano-paralela. Pela lei de Reynolds, baseada no escoamento entre interfaces plano-paralelas com imobilidade tangencial, a velocidade de afinamento (V_{Re}) é dada por:

$$V_{Re} = -dh/dt = 2h^3\Delta P / 3\mu R^2,$$

onde h é a espessura do filme, μ é a viscosidade do líquido intralamelar, ΔP é a pressão resultante do balanço de forças atuando sobre o filme e R é o raio de um filme circular.

A ação de oscilações na espessura do filme parece ser responsável pelo aumento da velocidade de afinamento (Figura A3). Nos modelos que consideram ondas superficiais de amplitude finita nas interfaces, conjuntamente com o crescimento de perturbações térmicas, a velocidade de afinamento (V) apresenta-se mais próxima aos valores experimentais:

$$V = V_{Re} + V_e = V_{Re} [1 + 12 (d / \lambda) (\epsilon / h)],$$

onde

ϵ é a amplitude da onda,

d , a menor aresta de um filme retangular (para um filme circular, $d \approx 1.225R$) e

λ , o comprimento da onda superficial.

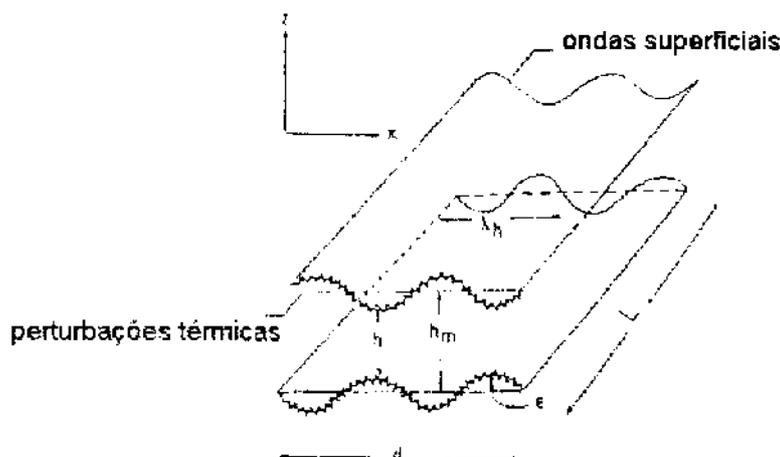


Figura A3: Modelo para afinamento de um filme fino, induzido por ondas superficiais. Distúrbios térmicos da interface também estão representados.

Apêndice 3

A pressão de ruptura (Π) em um filme fino, determinada por um componente eletrostático (Π_{el}) e um componente molecular (Π_{mol}), com dimensão de pressão, pode ser definida, considerando-se que pequenas perturbações na interface ($\alpha h \ll 1$) desenvolvem-se rapidamente em comparação à mudanças na espessura do filme, como:

$$\Pi = \Pi_{mol} + \Pi_{el},$$

sendo

$$\Pi_{mol} = -A_H / 6\pi h^3$$

e

$$\Pi_{el} = \epsilon \kappa^2 / 4\pi [(kT/ve)^2 (\cosh \mu - 1) - \epsilon / 8\pi (\partial\psi^2/\partial\epsilon)],$$

onde

α é o número de onda,

h , a espessura do filme,

A_H , a constante de Hamaker,

ϵ , a constante dielétrica,

κ^{-1} , o comprimento de Debye,

k , a constante de Boltzmann,

T , a temperatura absoluta,

v , a valência do íon,

e , a carga do elétron,

ψ , o potencial elétrico,

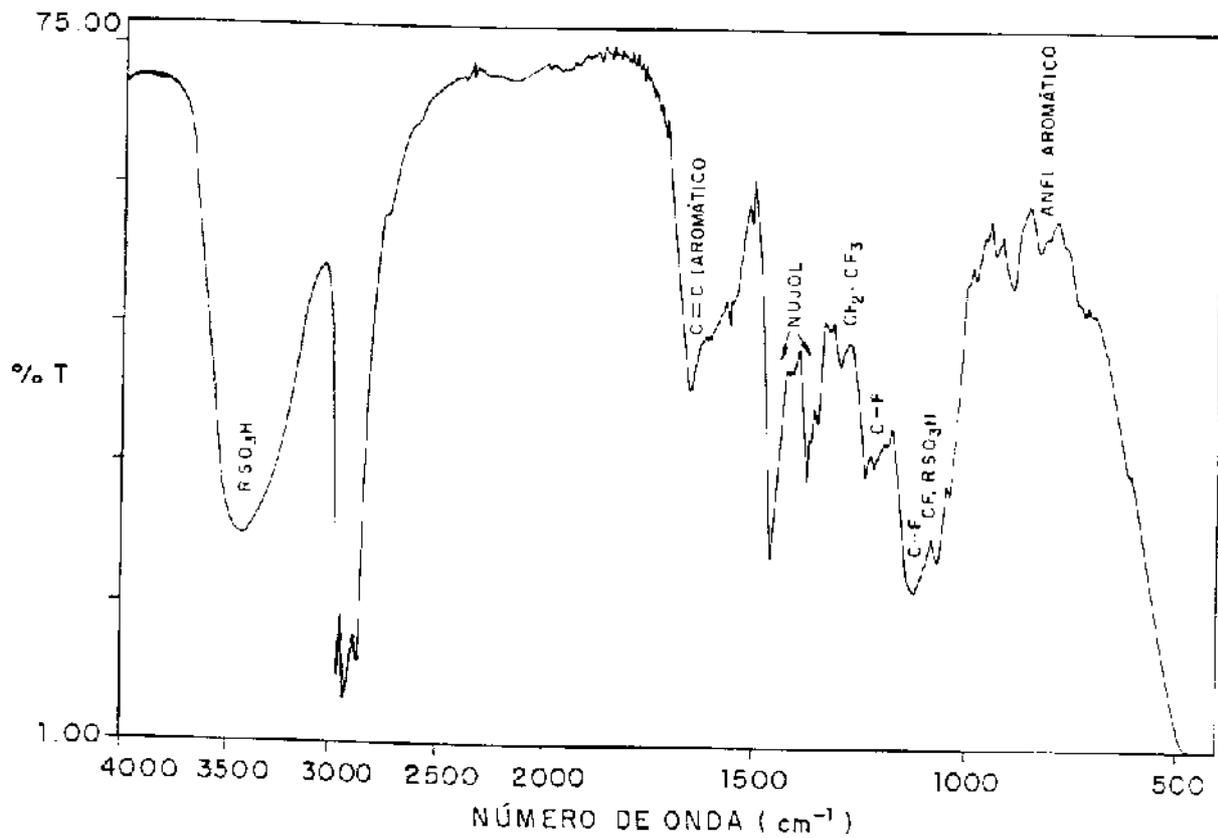
ϵ , a amplitude da onda e

μ é a razão entre a energia eletrostática e a energia térmica ($\mu = ve\psi / kT$).

Como $\Pi_{mol} < 0$, as forças de van der Waals favorecem a instabilidade no filme; ocorre transferência de moléculas de regiões de menor espessura para regiões mais espessas e de menor energia potencial, devido às interações com o maior número de moléculas presentes. Portanto, as forças intermoleculares provocam o afinamento do filme. Já $\Pi_{el} > 0$ e a repulsão entre as duplas camadas elétricas das superfícies do filme exerce efeito estabilizador sobre ele, opondo-se à drenagem.

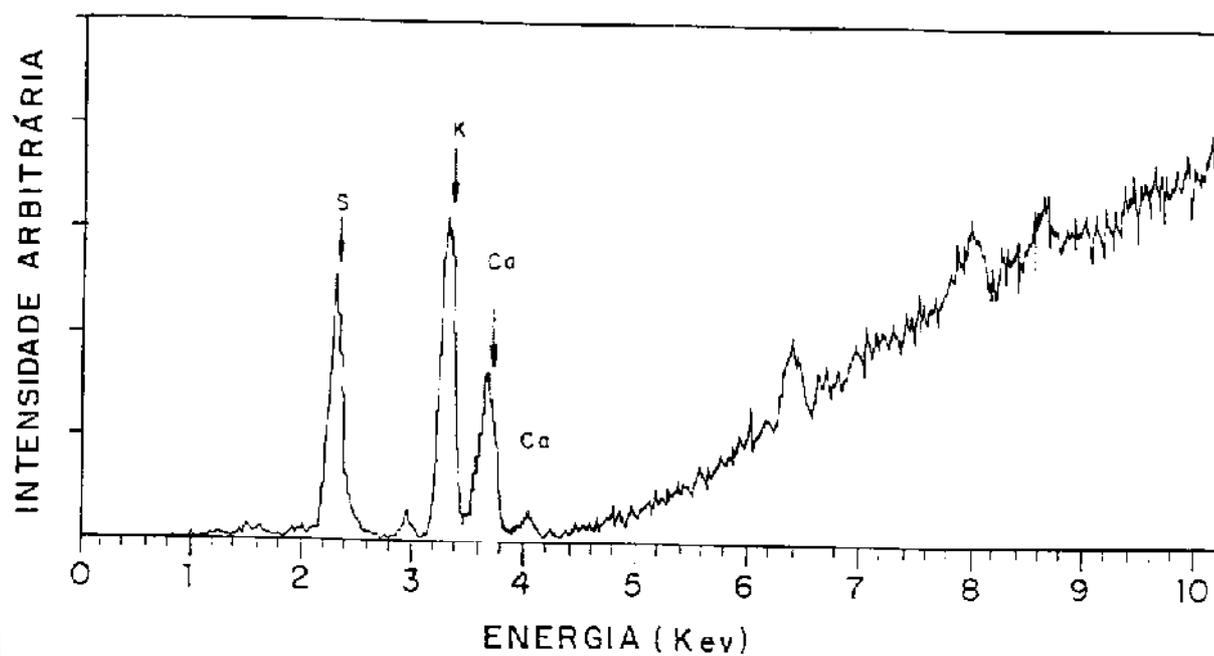
Apêndice 4

Caracterização de amostra liofilizada de extrato AFFF/ARC
por espectroscopia IV



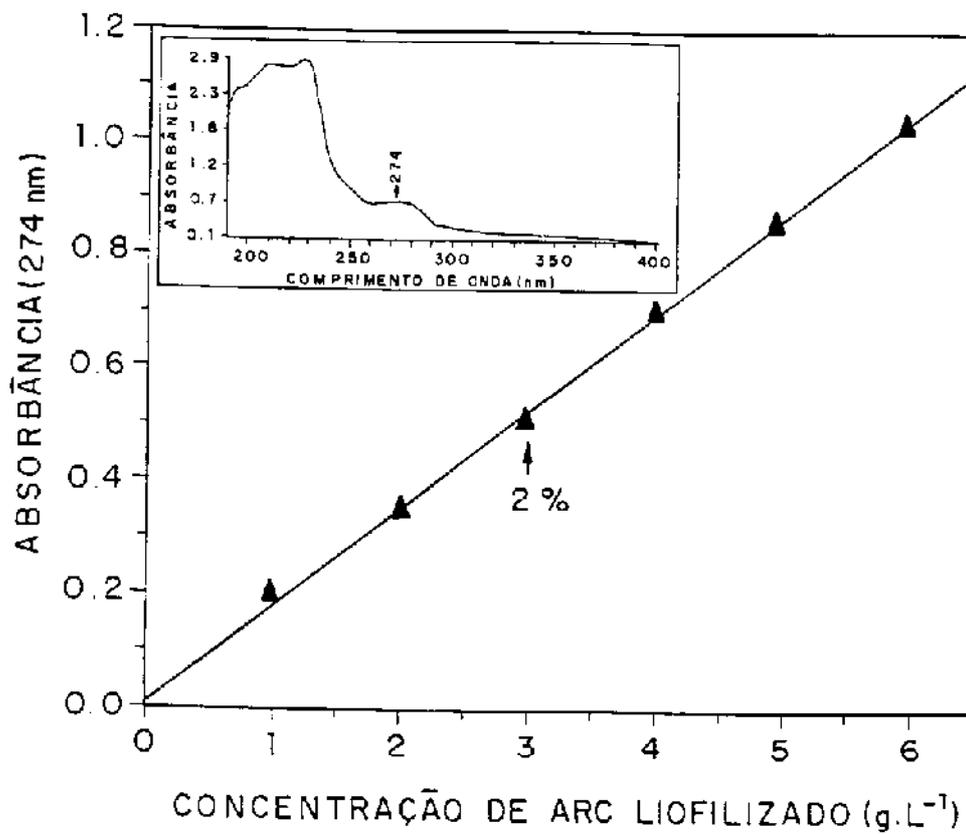
Apêndice 5

Caracterização de amostra liofilizada de extrato AFFF/ARC
por fluorescência de raio-X



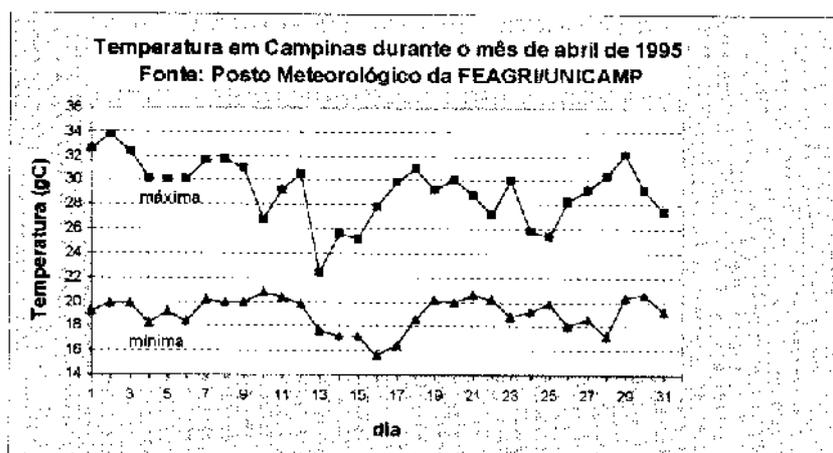
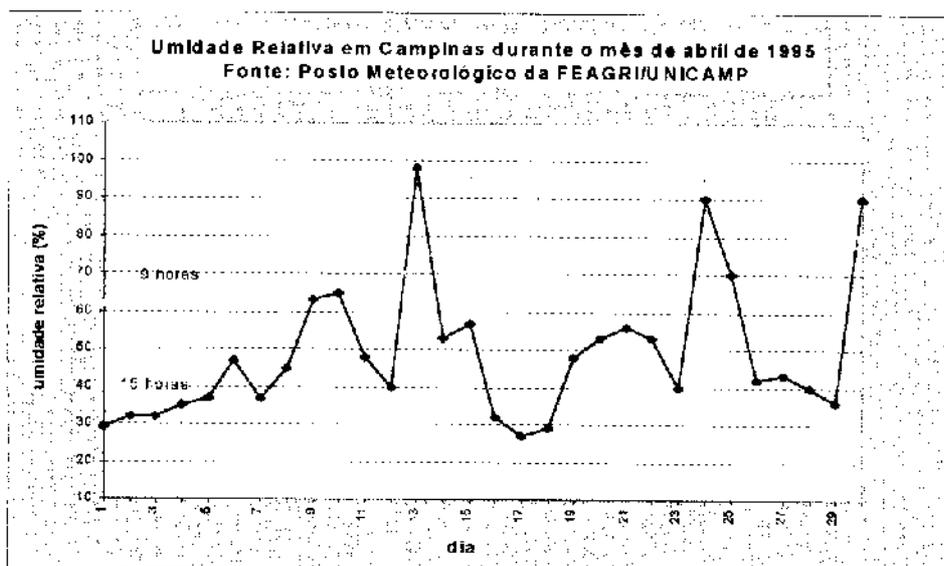
Apêndice 6

Caracterização de amostra de extrato AFFF/ARC por espectroscopia UV-vis
- curva de calibração absorbância (274 nm) x concentração -



Apêndice 7

Variações na umidade relativa do ar e na temperatura
em Campinas durante abril de 1995



Dados fornecidos pelo CEPAGRI / UNICAMP

Apêndice 8

A presença de moléculas de PEO nos filmes de espuma foi estimada através das seguintes considerações :

- 1) espuma produzida por borbulhamento de 250 mL de solução de agente espumante contendo 200 ppm de PEO (M_m 900.000); dessa forma, estão presentes aproximadamente $1,3 \times 10^{14}$ moléculas de PEO por cm^3 de solução;
- 2) células de espuma esféricas possuindo filmes com espessura inicial média (e) de 0,4 mm e com diâmetro médio externo (d_{cel}) de 0,3 cm;
- 3) volume do filme líquido (V_f) determinado pelo volume da célula (V_{ce}), de raio r_{cel} , e pelo volume de gás (V_g), sendo $r_g = r_{cel} - e$:

$$V_f = V_{ce} - V_g$$

$$V_f = 4\pi(r_{cel}^3 - r_g^3)/3$$

$$V_f = 8,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

- 4) estima-se, então, que aproximadamente 1×10^{12} moléculas do polímero presentes por cm^3 de solução são transferidas para o filme líquido da espuma.

Referências Bibliográficas

1. Little, R.C., Wiegard, M., 'Drag reduction and structural turbulence in flowing polyox solutions', *J. Appl. Polym. Sci.*, 1970, 14, 409
2. Bhattacharjee, J.K., Thirumalai, D., 'Drag reduction in turbulent flows by polymers', *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 67 (2), 196
3. Virk, P.S., et al, 'The Toms phenomenon: turbulent pipe flow of dilute polymer solutions', *J. Fluid. Mech.*, 1967, 30 (2), 305
4. Bailey, F.E., Koleske, J.V., '*Poly(ethylene oxide)*', Academic Press, NY, 1976
5. Hoyt, J.W., 'Encyclopedia of Polymer Science and Engineering', John Wiley & Sons, NY, 1985, vol 5, 129
6. Davis, H.R. (ed), 'Polymer additives reduce fluid drag in turbulent flow', *Physics Today*, 1978, 31 (3), 17
7. McCormick, C.L., Morgan, S.H., 'Water-soluble copolymers XXXII: Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure', *Prog. Polym. Sci.*, 1990, 15, 507
8. Deshmukh, S.R., Sudhakar, K., Singh, R.P., 'Drag-reduction efficiency, shear stability and biodegradation resistance of carboxymethyl cellulose-based and starch-based graft copolymers', *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, 43, 1091
9. McCormick, C.L., Hester, R.D., Morgan, S.E., Safieddine, A.M., 'Water-soluble copolymers. 31. Effects of molecular parameters, solvation and polymer associations on drag reduction performance', *Macromolecules*, 1990, 23 (8), 2132
10. Matthys, E.F., 'Heat transfer, drag reduction and fluid characterization for turbulent flow of polymer solutions: recent results and research needs', *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1991, 38, 313
11. Bonn, D., et al, 'From small scales to large scales in three-dimensional turbulence: The effect of diluted polymers', *Phys. Rev. E*, 1993, 47 (1), R28
12. Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, ISSN 0174-366 X, 1987

13. Bikerman, J.J., '*Physical Surfaces*', Academic Press, NY, 1970, 133
14. Narsimhan, G., Ruckenstein, E., 'Effect of bubble size distribution on the enrichment and collapse in foams', *Langmuir*, 1986, 2, 494
15. Sandor, N., Racz, G., 'The rate of gas incorporation into mixed foams', *Acta Chimica Bulgarica - Models in chemistry*, 1993, 130 (6), 873
16. Baets, P.J.M., Stein, H.N., 'Influence of surfactant type and concentration on the drainage of liquid films', *Langmuir*, 1992, 8, 3099
17. Schukin, E.D., Pertsov, A.V., Améline, E.A., '*Química Coloidal*', Editorial Mir, Moscou, 1988, 301
18. Bhakta, A., Ruckenstein, E., 'Drainage of a standing foam', *Langmuir*, 1995, 11, 1486
19. Gururaj, M., Kumar, R.; Gandhi, K.S, 'A network model of static foam drainage', *Langmuir*, 1995, 11, 1381
20. Isenberg, C., '*The science of soaps films and soap bubbles*', Dover Publications Inc., NY, 1992
21. Ross, S. , 'Bubbles and Foams', *Ind. and Eng. Chem*, 1969, 61 (10), 48
22. Tam, W.Y, et al., 'Structure and dynamics of breaking foams', *Phys. Rev. E*, 1995, 51 (6), 5788
23. Wasan, D.T., Huang, D.D., Nikolov, A., 'Foams: basic properties with application to porous media', *Langmuir*, 1986, 2, 672
24. Zaniquelli, M.E.D., 'Drenagem de espumas gás-líquido na presença de campo elétrico cc', Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1987
25. Salager, J-L, et al, 'A new method to estimate the stability of short-life foams', *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1995, 98, 167
26. Ivanov, I.B. (ed), '*Thin Liquid Films - Fundamentals and Applications*', Marcel Dekker Inc., NY, 1988
27. Voyutsky, S., '*Colloid Chemistry*', Editora Mir, Moscou, 1978, 423
28. Ross, S., '*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* ', John Wiley & Sons, NY, 3ª ed, 1980, vol 11, 140

29. Boys, C.V., 'Soap Bubbles- Their colors and forces which mold them', Dover Publications Inc., NY, 1959
30. Klein, M.L., et al, 'Molecular dynamics investigation of a Newton black film', *Langmuir*, 1992, 8, 3155
31. Ruckenstein, E., Sharma, A., 'Critical thickness and lifetimes of foams and emulsions: role of surface wave-induced thinning', *J. Colloid Interface Sci.*, 1987, 119 (1), 14
32. Miller, C.A., Neogi, P., 'Interfacial phenomena- Equilibrium and Dynamic Effects', Marcel Dekker Inc., NY, 1985
33. Epstein, M.B., et al, 'Film drainage transition temperatures and phase relations in the system sodium lauryl sulfate lauryl alcohol and water', *J.Phys.Chem.*, 1954, 58, 860
34. Khilar, K.C., et al, 'Stability of aqueous foams with polymer additives.II.Effects of temperature', *J. Colloid Int. Sci.*, 1990, 139 (2), 519
35. Vrij, A., Overbeek, J.Th.G., 'Rupture of thin liquid films due to spontaneous fluctuations in thickness', *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90 (12), 3074
36. Informações Técnicas da Wormald/Resmat-Parsch, 'Espuma para combate a incêndio', 1994
37. Informações Técnicas da 3M do Brasil Ltda, 'Light Water AFFF', 1988
38. Casey, J.F.(ed), 'Fire Service Hydraulics', Fire Engineering, NY, 1984
39. Norma UL 162, 'Foam Equipment and Liquid Concentrates', Underwriters Laboratories Inc, 1983
40. Stauffer, E.E., 'Encyclopedia of Chemical Technology', John Wiley & Sons, NY, 3ª ed, 1982, S, 443
41. Slye, O.M., 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry', VCH, 1994, vol 11, 113
42. Norma N-1886 (Petrobrás), 'Projeto de sistemas de combate a incêndio com água e espuma para áreas de armazenamento e transferência de álcool etílico', Petróleo Brasileiro S.A., 1983
43. Norma NBR 12615 (ABNT), 'Sistema de Combate a Incêndio por Espuma', Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1992
44. Informações obtidas através do SESIN/REPLAN

45. Dyer, J.R., 'Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos', Edgard Blucher Ltda, 1969
46. Alpert, N.A., et al, 'IR - Theory and Practice of Infrared Spectroscopy', Plenum Press, NY, 1970
47. Rujimethabhas, M., Wilairat, P., 'Determination of critical micelle concentration using acridine orange dye probe', *J. Chem. Educ.*, 1978, 55 (5), 342
48. Baccan, N., Aleixo, L.M., Stein, E., Godinho, O.E.S., 'Introdução à Semimicroanálise Qualitativa', Editora da Unicamp, SP, 6^ª ed, 1995
49. Porter, M.R., '*Handbook of Surfactants*', Blackie & Son Ltd., Londres, 1991
50. Benkhira, A., Franta, E., François, J., 'Interactions of poly(1,3-dioxolane) and SDS', *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, 164, 428
51. Fishman, M.L., Elrich, F.R., 'Interactions of aqueous poly(n-vinylpyrrolidone) with SDS. II. Correlation of electric conductance and viscosity measurements with equilibrium dialysis measurements', *J.Phys.Chem.*, 1975, 79 (25), 2740
52. Uchiama, H., Abe, M., Ogino, K, 'Viscosities of anionic-nonionic mixed surfactant systems', *J. Colloid Int. Sci.*, 1990, 138 (1), 69
53. Cabane, B., 'Structure of some polymer-detergent aggregates in water', *J.Phys.Chem.*, 1977, 81 (17), 1639
54. Tondre, C, 'Interactions of poly(ethylene oxide) with sodium dodecyl sulfate micelles: a fast kinetic study by temperature jump', *J.Phys.Chem.*, 1985, 89, 5101
55. Cabane, B., Duplessix, R., 'Decoration of semidilute polymer solutions with surfactant micelles', *J.Phys.*, 1987, 48, 651
56. Herb, C.A., Prud'homme, R.K. (ed), '*Structure and Flow in Surfactant Solutions*', American Chemical Society, 1994
57. Di Meglio, J.M., Lioni-Addad, S.; 'Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers. 1. Sodium dodecyl sulfate poly(ethylene oxide) systems', *Langmuir*, 1992, 8, 324
58. Di Meglio, J.M., Baglioni, P., 'SDS-PEO association by spin labeling', *J.Phys.Chem.*, 1994, 98, 5478
59. Di Meglio, J.M., Cohen-Addad, S., 'Stabilization of aqueous foam by hydrosoluble polymers.2. Role of polymer-surfactant interactions', *Langmuir*, 1994, 10, 773

-
60. Johannes, W., Whitaker, S., 'Thinning of soap films - The effect of surface viscosity', *J. Phys. Chem.*, 1965, 69 (5), 1471
61. Khilar, K.C., Sita Ram Sarma, D.S.H., Pandit, J., 'Enhancement of stability of aqueous foams by addition of water-soluble polymers - Measurements and analysis', *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, 124 (1), 339
62. Cao, B.H., Kim, M.W., 'Molecular weight dependence of the surface tension of aqueous poly(ethylene oxide) solutions', *Faraday Discuss.*, 1994, 98, 245
63. Gennes, P.G., 'Interaction between polymers and surfactants', *J.Phys.Chem.*, 1990, 94, 8407
64. Di Meglio, J.M., et al , 'Formation of soap films from polymer solutions', *Langmuir*, 1992, 8, 3161
65. Overbeek, J.Th.G., Vrij, A., Hesselink, F.T., 'On the theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. II. Interaction between two flat particles', *J.Phys. Chem.*, 1971, 75 (14), 2094
66. Liu, K-J., Parsons, J.L., 'Solvent effects on the preferred conformation of poly(ethylene glycols)', *Macromolecules*, 1969, 2 (5), 529
67. Sabadini, E., Assano, E. M., Atvars, T.D.Z., 'Stoichiometry of poly(ethylene glycol) in water and benzene by excess volume', *J. App. Pol. Science*, 1997, 63, 301
68. Hey, M.J., et al, 'Effect of temperature on poly(ethylene oxide) chains in aqueous solution', *J.Chem. Soc. Faraday Trans*, 1995, 91 (21), 3897